VISIT…

LANZAROTE
Caliente.COM

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

КЛАССИКИ НАУКИ

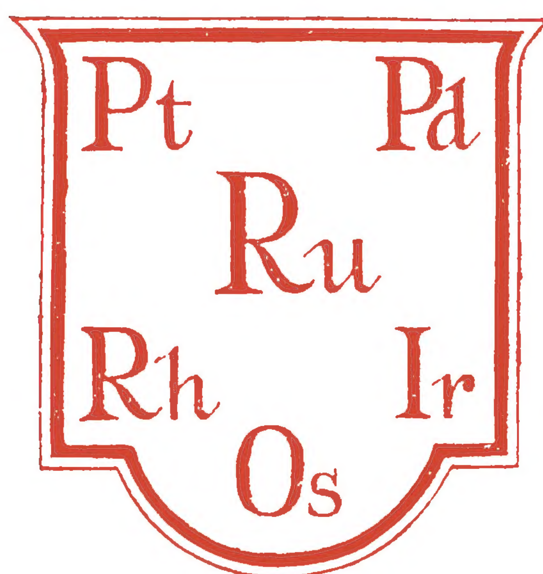


К. К. КЛАУС

ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ ПО ХИМИИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ



РЕДАКЦИЯ, СТАТЬЯ И ПРИМЕЧАНИЯ
О. Е. ЗВЯГИНЦЕВА



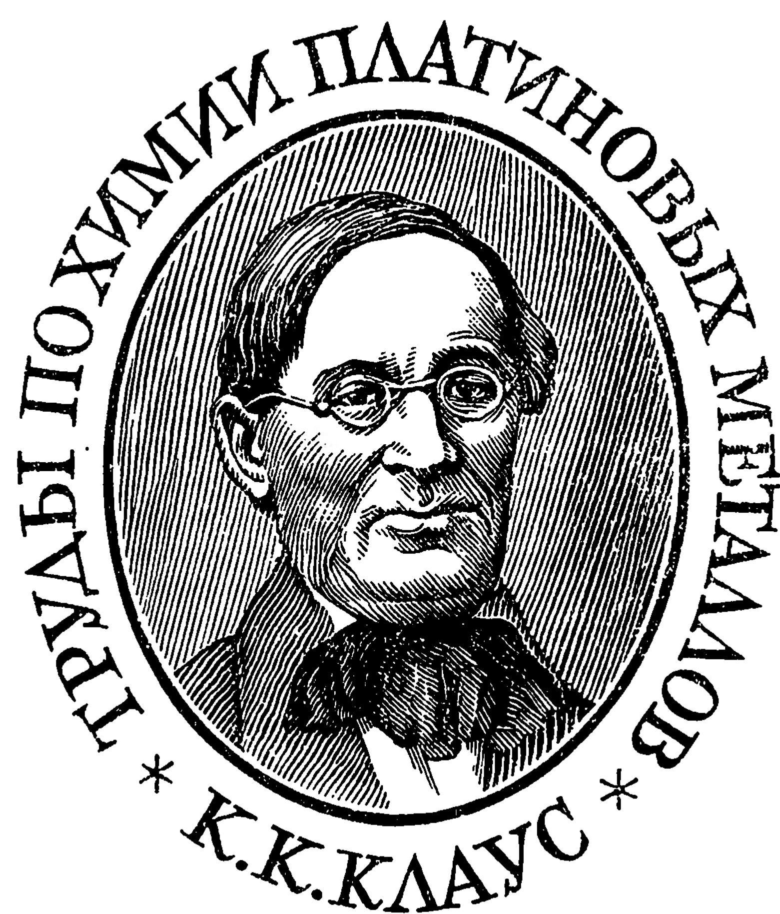
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1954

СЕРИЯ «КЛАССИКИ НАУКИ»

основана академиком *С. И. Вавиловым*

Редакционная коллегия: академик *И. Г. Петровский* (председатель), академик *Н. Н. Андреев*, академик *К. М. Быков*, академик *Б. А. Казанский*, академик *А. И. Опарин*, академик *О. Ю. Шмидт*, академик *Д. И. Щербаков*, академик *П. Ф. Юдин*, член-корреспондент АН СССР *Х. С. Коштоянц*, член-корреспондент АН СССР *А. А. Максимов*, член-корреспондент АН СССР *А. М. Самарин*, доктор географических наук *Д. М. Лебедев*, доктор химических наук *Н. А. Фигуровский*, кандидат философских наук *И. В. Кузнецов*, кандидат исторических наук *Д. В. Оэнобишин* (ученый секретарь)




ТРУДЫ ПО ХИМИИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ
К.К. КЛАУС

ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСТАТКОВ УРАЛЬСКОЙ ПЛАТИНОВОЙ РУДЫ И МЕТАЛЛА РУТЕНИЯ [1]

При растворении платиновой руды в царской водке остается смесь различных веществ, которая называется остатком. Этот остаток был исследован Берцелиусом, Вёлером и Озанном [2]; первые два не нашли в нем никаких новых металлов, последний, напротив, описывает три новые металла: *плуран*, *рутений* и *полин*, которые, по его исследованиям, должны находиться в остатке. В последнее время, однако, существование этих новых металлов оказалось весьма сомнительным, потому что Берцелиус, знаменитый химик и лучший знаток платиновых металлов, не нашел в остатке никакого нового тела и Озанн, исследовав вновь, по совету Берцелиуса, рутений, нашел, что это тело есть смесь уже известных веществ и что полин, вероятно, ни что другое, как нечистый иридий. Только существование плурана осталось вероятным, потому что Берцелиус, получив от Озанна малое количество этого тела, признал его за новое. Но, к сожалению. Озанн не мог впоследствии добыть его из остатка той же Уральской руды, из которого он его получил только один раз. Желая ближе познакомиться с платиновыми металлами и приготовить главнейшие их соединения для химического кабинета Казанского Университета, я выпросил у господина Соболевского [3] 2 фунта этих остатков и в 1841 г. приступил к делу.

При самом начале работы я был удивлен богатством моего остатка, ибо извлек из него, кроме 10 % платины, не малое количество иридия, родия, осмия, несколько палладия и смесь различных металлов особенного содержания, в которой, по моему мнению, должно было заключаться новое тело; но тогда я не успел отделить это тело от примесей.

Неожиданное богатство остатков, находящихся без употребления в значительном количестве в лаборатории Санкт-Петербургского монетного двора, мне показалось таким важным, что я сообщил мои результаты горному начальству и в 1842 г. отправился в столицу.

Начальник главного штаба горных инженеров генерал-лейтенант Чевкин удостоил внимания мое исследование и исходатайствовал мне для продолжения занятий значительное количество остатков. Но эти остатки были гораздо беднее первых, и надежда применить мой способ обработки остатков для выгодного добывания из них платины исчезла; осталось только исследование, интересное для науки.

Два года потом занимался я постоянно этим трудным, продолжительным и даже вредным для здоровья исследованием. Теперь сообщаю ученому свету полученные результаты, которые состоят в следующем:

1) выводы из анализов богатых остатков;

2) новые способы для отделения платиновых металлов из богатых остатков;

3) способы обработки бедных остатков;

4) открытие нового металла рутения (Ruthenium);

5) выводы из анализа бедных остатков и простейшие способы разложения платиновой руды и остатков;

6) новые свойства и соединения известных уже платиновых металлов.

Все это может служить к дополнению химической истории драгоценного продукта нашего отечества.

I

РАЗЛОЖЕНИЕ БОГАТЫХ ОСТАТКОВ

Разложение чистой платиновой руды подлежит значительному затруднению: отделение различных платиновых металлов, составляющих эту руду, доселе еще не производилось никем с такой точностью, которая требуется от хорошего анализа. Одинаковое химическое содержание[4] платиновых металлов весьма затрудняет отделение их друг от друга.

Еще более труден анализ остатков, которые, кроме платиновых металлов, содержат в себе различные количества посторонних минералов; поэтому результаты разложения не могут представлять точного их состава, но суть только приблизительные итоги составных частей. С такой точки зрения должен каждый смотреть на мои выводы, и знаменитые химики, занимавшиеся подобными исследованиями, не достигли иной цели.

Остаток, употребленный для анализа, был несколько сыр, имел запах хлора и вид тусклого серовато-черного порошка, который состоял большей частью из хромистого железа, осмистого иридия и ирита, особенного соединения, исследованного г-м Германном*[5], но, кроме этих главных составных частей, в нем заметны при помощи увеличительного стекла зерна кварца и других минералов, также красновато-желтые октаэдры двойной соли хлористой платины с хлористым потассием[6], зеленые частицы хлористой меди и весьма мелкий порошок окиси иридия. Анализ показал в нем еще присутствие титановой кислоты, гипса и хлористых солей платины, иридия, палладия и железа.

При высушивании запах хлора исчезает и проба остатка, погруженная в пламя спиртовой лампы, окрашивает ее голубым и зеленым цветом. Выварив остаток в воде, получим густой раствор темнобурого цвета, который после сгущения дает октаэдры двойной соли хлористой платины с хлористым

* Journal für praktische Chemie. Erdmann. Bd. XXII, S. 246. Ирит содержит в 100 частях: 62,86 Ir_2O_3, 10,30 OsO, 12,50 FeO, 13,70 Cr_2O_3.

потассием, смешанные с кристаллами гипса. Жидкость, из которой отделены эти соли, окрашена бурым цветом и дает с густым раствором хлористого потассия обильный осадок двойных солей платины и иридия. После осаждения этих солей жидкость все еще буровата и производит с раствором синеродистой ртути ($HgCy_2$) осадок голубого цвета — соединение синеродистого палладия с синеродистой медью. Слитая с осадка жидкость окрашена нечистым зеленым цветом и содержит в себе только хлористые соли меди и железа.

Остаток, выщелоченный водой, очень мало растворяется в простых кислотах, и царская водка также мало действует на него; но если смешать его с равным количеством поваренной соли и подвергнуть эту смесь в стеклянной трубке при слабом накаливании действию хлора, то образуются хлористые соединения платиновых металлов, которые легко растворяются в воде. При первом обработывании остатка описанным образом, одна третья часть его превращается в растворимые соединения; повторяя эту операцию несколько раз, наконец остается 32 % нерастворимых веществ, состоящих из хромистого железа и кремнистых минералов. Этот последний остаток превратится наконец в соединения, растворимые в воде и кислотах, если его прокалить с едким кали и селитрой в серебряном тигле.

Водный раствор остатка, обработанного хлором, имеет красновато-бурый цвет и содержит в себе следующие тела: более всего хлористого железа, затем хлористую платину, хлористый иридий, родий, осмий и рутений *. Если к раствору прибавим хлористого потассия, то в нем образуется кристаллический осадок буровато-черного цвета — двойные соли платины, иридия, осмия и рутения, а при сгущении этого раствора при помощи выпаривания осядет еще более этих солей. Оставшаяся затем жидкость имеет цвет раствора хлористого железа и содержит действительно много этой соли; но, прибавив достаточное количество истолченного мела для отделения

* Рутений при этом исследовании не был еще открыт.

ХИМИЧЕСКОЕ ИЗСЛѢДОВАНІЕ

ОСТАТКОВЪ

УРАЛЬСКОЙ ПЛАТИНОВОЙ РУДЫ

И

МЕТАЛЛА РУТЕНІЯ

К. КЛАУСА

КАЗАНЬ.

Печатано въ Университетской Типографіи.

1845.

Титульный лист книги К. К Клауса

железа, жидкость примет густой розовый цвет, который показывает присутствие хлористого родия. Цинк и железо при содействии свободной соляной кислоты осаждают из раствора родий в виде черного порошка, который содержит в себе малую примесь иридия, рутения и металла, употребленного для осаждения. Осажденная окись железа заключает в себе также малое количество этих металлов.

После общего взгляда на химическое содержание остатка приступим к частностям анализа.

Для каждого опыта я употреблял 5 г остатка, высушенного при +100° C.

A. Определение частей, растворимых в воде

Первый опыт. 5 г остатка были выварены в достаточном количестве перегнанной воды; раствор выпарен осторожно в фарфоровой чашке почти досуха и остаток выщелочен 85 %-ным спиртом. Спирт растворил хлористые соединения платины, иридия, палладия, железа и меди; двойные же соли платины и иридия (KCl_2+PtCl_4)[7] и (KCl_2+IrCl_4)[8] и гипс остались нерастворенными. Смесь последних солей прокалена слабо с углекислым натром в фарфоровом тигле и выщелочена водой, которая растворила сернокислый натр и хлористый калий и натр; в остатке получились известь, платина и иридий. Известь была отделена слабой соляной кислотой и раствор ее, насыщенный аммиаком, дал с щавелекислым аммиаком белый осадок, который после каления оставил 0,051 г углекислой извести, что отвечает 0,0825 г гипса. Поэтому 100 частей остатка содержат в себе 1,65 частей гипса.

Второй опыт. Смесь платины и окиси иридия (Ir_2O_3), оставшаяся по отделении извести, была настаивана царской водкой, которая растворила платину, оставив окись иридия. Раствор платины в царской водке, смешанный с нашатырем и выпаренный досуха, оставил после выщелачивания спиртом нашатырную соль платины, которая дала 0,063 г чистой платины.

Нерастворенный иридий, восстановленный водородом, весил 0,010 г. Эти два металла находились в остатке в виде двойных хлористых солей. Первый соответствует 0,155 г KCl_2+PtCl_4[9]— равно 3,11 % ; последний 0,0247 г KCl_2+IrCl_4[10] — равно 0,49 %.

Третий опыт. Спиртовой раствор хлористых металлов из первого опыта был смешан с раствором хлористого потассия в крепком спирте, отчего образовался осадок двойных солей платины и иридия. Из этого осадка я определил количество металлов по способу, означенному во втором опыте.

Получено платины 0,020 г и иридия 0,013 г. Эти металлы находились в остатке в виде простых хлористых соединений. Первый соответствует 0,034 г $PtCl_4$—равно 0,68 % ; второй 0,021 г $IrCl_4$— равно 0,42 % . При этом не обращено внимание на малое количество палладия.

Четвертый опыт. Оставшийся спиртовой раствор третьего опыта содержал, после отделения платины и иридия, только хлористую медь и хлористое железо. Спирт отделен от него перегонкой, и остаток растворен в воде, содержащей свободную соляную кислоту. Через жидкость был пропускаем сернистый водород для отделения меди. Сернистая медь потом окислена царской водкой и из раствора осаждена окись меди едким кали. Полученное количество окиси меди было 0,231 г, что соответствует 0,338 г $CuCl_2$ — равно 7,75 % .

Пятый опыт. Раствор хлористого железа, оставшийся в четвертом опыте, кипячен с царской водкой для превращения однохлористого железа в высшую степень охлорения. Потом окись железа осаждена из раствора едким аммиаком. Полученная окись железа, 0,105 г, соответствует 0,217 г Fe_2Cl_6— равно 4,3 % .

Шестой опыт. Палладий был отделен из особого количества остатка; один раз из 40 г, другой раз из 60 г. Остаток был выварен перегнанной водой до совершенного истощения; он содержал в себе весь палладий в виде хлористого палладия, растворимого в воде. Раствор был выпарен до надлежащей густоты и потом смешан с раствором синеродистой ртути. Смесь

оставлена на 48 часов в покое; осевшее в ней вещество светло-голубого цвета (соединение синеродистого палладия с синеродистой медью) было собрано на цедилке, вымыто водой, высушено и наконец прокалено в платиновом тигле. Оставшаяся смесь палладия и меди была растворена в царской водке; из этого раствора палладий осажден муравейно-кислым раствором. Осадок для совершенного очищения от меди обработан едким аммиаком; полученный чистый палладий прокален в струе водорода; 60 г остатка дало 0,318 Pd, 40 г остатка — 0,219 Pd.

В 100 частях остатка находится поэтому 0,53 % палладия, или 0,88 % хлористого палладия.

Присутствие такого значительного количества растворимых солей могло зависеть, с одной стороны, от несовершенного выщелачивания остатка при приготовлении раствора платиновой руды, с другой стороны,— от того, что к остатку, может быть, прибавили массу, оставшуюся при выпаривании маточных рассолов, из которых бóльшая часть платины уже была осаждена. Присутствие же двойных солей хлористого калия с хлористой платиной и с хлористым иридием объясняется тем, что для растворения платиновой руды была употреблена нечистая азотная кислота, содержащая несколько азотнокислого или сернокислого кали, которое легко могло быть перенесено в приемник вместе с парами азотной кислоты при быстрой и неосторожной перегонке ее.

Б. Определение веществ, растворяющихся после обработки хлором

Седьмой опыт. 5 г остатка, растертого в мельчайший порошок, были смешаны с 5 г поваренной соли и подвергнуты в разгоряченной стеклянной трубке действию хлора, затем смесь выщелочена горячей водой. Нерастворившаяся часть обработана еще 2 или 3 раза таким же образом, пока наконец хлор более не действовал. Полученные растворы выпарены

досуха и остаток промыт спиртом 0,830 удельного веса; спирт растворил хлористые соединения иридия, осмия, железа и меди, двойная же соль хлористого родия с хлористым натрием осталась в виде розового порошка. Спиртовой раствор содержал также немного соли родия, поэтому он был выпарен еще раз досуха и остаток выщелочен вторично спиртом, и так отделен весь родий. Все полученное количество соли родия было прокалено в стеклянной трубке в струе водорода, потом выщелочено водой, причем родий остался в виде металлического порошка. Четыре опыта дали в 5 граммах остатка 0,25 г родия средним числом. Это количество равно 5 % родия.

Из раствора соли родия можно отделить весь металл посредством цинка, железа или муравейно-кислого натра. Осажденный этим способом родий находится в таком мелком состоянии, что царская водка растворяет часть его, между тем как прокаленный родий не растворим в кислотах.

Восьмой опыт. Смесь остатка с поваренной солью была обработана хлором таким же образом, как и в седьмом опыте, с тем только изменением, что трубка, в которой накаливалась смесь, была снабжена газоотводной трубкой, погруженной в раствор едкого калия для удержания осмиевой кислоты, образующейся при этой операции. Раствор прокаленной массы в воде был смешан с царской водкой и подвергнут перегонке для совершенного отделения осмия. Жидкость, оставшаяся в реторте, была смешана с крепким раствором хлористого потассия и выпарена до тех пор, пока в ней перестали образовываться красно-бурые кристаллы. Последние были отделены, высушены, смешаны с углекислым натром и прокалены в фарфоровом тигле; прокаленная смесь выщелочена водой и оставшийся металлический порошок обрабатываем царской водкой до тех пор, пока кислота ничего более не извлекала из него. Нерастворившаяся часть порошка была окись иридия (Ir_2O_3). Растворившаяся в царской водке платина содержала еще немного родия и иридия, потому что осадок, образовавшийся от примеси нашатыря, имел красноватый цвет; для совершен-

ного отделения этой примеси жидкость была выпарена досуха и сухая соль прокалена. Нечистая платина растворена затем вторично в царской водке, причем малая примесь (0,012 г Ir и Rh) осталась нерастворенной. Раствор, который давал уже довольно чистый платиновый нашатырь, был выпарен досуха, прокален и оставшийся металл вновь обработан царской водкой; теперь осталось только 0,008 г нерастворенного иридия и родия. Раствор дал 0,528 г чистой платины. Нерастворенная окись иридия с примесью родия была восстановлена водородом и дала всего 0,469 г металла.

Девятый опыт. Жидкость, слитая в восьмом опыте с кристаллов двойных солей иридия и платины, была кипячена с муравейно-кислым натром. Содержащиеся в ней металлы: платина, иридий, палладий и родий, осаждались в виде черного порошка. Железо и медь остались в растворе. Осажденные металлы растворялись легко в царской водке, оставляя только малое количество иридия. Раствор их был смешан с поваренной солью и выпарен досуха; сухая масса, растертая в порошок, была выщелочена крепким спиртом, который извлек прочие металлы, оставив только родий в виде двойной соли ($3NaCl_2 + Rh_2Cl_6$)[11]. Эта соль дала 0,180 г родия. По шестому опыту находилось в остатке 0,25 г родия, следовательно, потеря в 0,070 г происходит от того, что родий остался в иридии.

Десятый опыт. Спиртовой раствор девятого опыта выпарен досуха, сухая соль смешана с водой, прокалена и выщелочена водой; для извлечения малого количества палладия металлический остаток выварен азотной кислотой и затем царской водкой для отделения платины от иридия. Отделение этих металлов производилось вышеописанным способом. Получено 0,006 г платины и 0,020 г иридия; малое количество палладия, извлеченного азотной кислотой, не было определено.

Все количество платины, находящейся в 5 г остатка, было по восьмому, девятому и десятому опытам 0,534 г; 0,063 г находилось по второму опыту в виде $KCl_2 + PtCl_4$, а 0,02 г по третьему опыту в виде $PtCl_4$ остается 0,451 г металлической плати-

ны; иридия было 0,489; из этого надо вычесть 0,080 г родия, которое должно в нем находиться, потому что по шестому опыту остаток заключает в себе 0,25 г родия, а по девятому опыту получено только 0,18 г; 0,010 г родия находится, по второму опыту, в остатке в виде $KCl_2 + IrCl_4$, а по третьему опыту 0,013 г иридия в виде $IrCl_4$, следовательно в виде металла 0,396 г — равно 7,92 %.

Одиннадцатый опыт. Из раствора железа и меди (девятый опыт), смешанного с соляной кислотой, медь была осаждена сернистым водородом, сернистая медь окислена царской водкой и определена в виде окиси меди. Полученная смесь весила 0,225 г, что соответствует 0,379 г хлористой меди — равно 7,58 %.

Двенадцатый опыт. Из жидкости, слитой с сернистой меди и окисленной азотной кислотой, окись железа была осаждена едким аммиаком. Полученное количество окиси в сравнении с количеством прочих металлов было весьма значительно, именно 1,417 г. Вычитая из нее 0,105 г полученного в пятом опыте, остается 1,312 г, что соответствует 0,9097 г металлического железа — равно 18,19 %.

Тринадцатый опыт. После отделения окиси железа прибавлено было к жидкости углекислое кали, причем осаждалось белое вещество, состоящее из магнезии и извести. Количество прокаленного осадка весило 0,20 г.

Четырнадцатый опыт. Из жидкостей, содержащих осмиевую кислоту, осмий был осажден сернистым водородом в виде сернистого осмия; количество его в сухом состоянии было 0,202 г, это отвечает 0,110 г металла — равно 2,2 %.

При этом разложении я заметил, что окись железа содержала в себе особенную примесь, которая сообщила ей особенные свойства; но мне не удалось тогда отделить эту примесь; она была по всем признакам окись металла, отличного совершенно от всех доныне известных металлов. Впоследствии я узнал, что в этой окиси находилось действительно малое количество окиси нового металла, который будет описан под названием

рутения. Надлежало еще исследовать нерастворенное вещество, оставшееся после обрабатывания платинового остатка хлором. Оно состоит из кремнистых минералов, находящихся в платиновой руде. Вещество это было смешано с едким кали и селитрой и прокалено в серебряном тигле; затем выщелочено водой, которая растворила хромокислое кали, глинозем и кремнистое кали; осталась окись железа и титанокислое кали вместе с известью и магнезией. Я не подвергал этого остатка количественному анализу, потому что эта трудная работа не имеет большого интереса ни для науки, ни для практики. Описанное исследование было повторено несколько раз; предлагаю здесь средние результаты.

5 г теряли при обрабатывании хлором и водой 3,36 г растворимых частей, оставляя 1,64 г нерастворенного остатка; следовательно, в 100 частях находятся 67,2 части, растворимых в хлоре, и 32,8 части, нерастворимых.

Растворимые части состоят из:

Двойной соли хлористой платины	3,11	Вещества, растворимые в воде
» » хлористого иридия	—49	
Хлористого палладия ($PdCl_2$)	—88	
» иридия	—42	
Хлористой платины	—68	
» меди	7,58	
Хлористого железа	4,30	
Гипса	1,65	
Платины	9,02	Вещества, растворимые в хлоре
Иридия	7,92	
Родия	5,—	
Осмия	2,20	
Железа	18,19	
Извести и магнезии	4,—	
	65,44	
Потеря	1,76	
	67,20	

Нерастворимого остатка, состоящего из хромистого и титанистого железа, кремнистых минералов и т. д.	32,80
	100,00

II

СПОСОБ ОТДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ БОГАТОГО ОСТАТКА

Главное затруднение при добывании платиновых металлов состоит в превращении этих труднорастворимых тел в растворимые соединения и в отделении металлов друг от друга; операция эта утомительна и сложна.

Теннант, Волластон и Вокелень[12], познакомившие нас с платиновыми металлами, употребляли прокаливание с селитрой, а Вёлер показал, что остаток делается растворимым от действия хлора в жару на смесь его с поваренной солью. Эти два способа поныне употребляются и не могли быть заменены другими. Пробовали растворять остатки в расплавленном сернистом потассии, но этот способ гораздо менее удобен, нежели первые.

Каждый из вышеописанных двух главных способов имеет свои преимущества и недостатки; обработывание хлором весьма удобно при производстве в малом виде. Полученные растворы платиновых металлов более чисты и не содержат составных частей посторонних минералов, находящихся в платиновой руде; именно этим способом не растворяются ни хром, ни железо хромистого железа, ни титан, ни кремнистая кислота кремнекислых минералов, чем весьма облегчается отделение платиновых металлов. Но хлор действует только на поверхность зерен осмистого иридия, следовательно бо́льшая часть их остается без изменения, вследствие чего требуется для совершенного растворения металлов многократное повторение обработки хлором и превращение остатка в мельчайший порошок; последнее весьма трудно.

При калении платиновых остатков с селитрой не нужно превращать их в порошок, потому что селитра, сильно действуя на зерна, разъедает их и превращает все металлы в окиси, растворимые в кислотах. При обработке селитрой остаток находится в жидкой массе, которая смывает с поверхности зерен окисленные уже части и обнажает неизмененные еще центры зерен. Прокаленный с селитрой остаток представляет сплошную массу, в которой не видно металлических блесток осмистого иридия и которая, по выщелачивании водой, оставляет мельчайший порошок черного цвета. Здесь вместе с платиновыми металлами делаются растворимыми и другие минералы, так что при обработке прокаленной массы кислотами раствор содержит много железа, хрома и кремнистой кислоты; все эти вещества затрудняют отделение платиновых металлов в чистом состоянии. Потом отделение вредных испарений осмиевой кислоты, от действия которых нельзя защитить себя, составляет также большое неудобство. Не взирая на все, этот последний способ выгоднее предыдущего при работах в большом виде.

При начале моих работ я прибегнул к первому способу и обработывал богатые остатки, полученные от г. Соболевского, хлором следующим образом.

Сперва остаток был выщелочен кипящей водой в больших фарфоровых чашках. Раствор был слит с нерастворенного порошка и выпарен до надлежащей густоты. В этой жидкости образовалось значительное количество октаэдров * весьма чистой двойной соли хлористого калия с хлористой платиной. Они были промыты водой и употреблены для приготовления чистой платины. Жидкость, слитая с кристаллов, была смешана с раствором хлористого калия, отчего образовался красновато-желтый кристаллический осадок двойных солей платины и иридия, который был отделен и прибавлен к другим таким же

* Большие кристаллы этой соли имеют желтовато-бурый цвет, но, будучи растерты в порошок, принимают лимонно-желтый цвет; мелкие же кристаллы всегда бывают светложелтого цвета.

смесям, употребляемым для извлечения платины и иридия по способу нижеописанному. Осталась жидкость, в которой находились хлористые соединения палладия, меди, железа и небольшое количество хлористой платины и хлористого иридия. К ней был прилит раствор синеродистой ртути; смесь, оставленная в покое на 48 часов, дала слизистый осадок светлоголубого цвета — соединение синеродистого палладия с синеродистой медью; он был отделен, промыт водой, высушен и прокален в платиновом тигле, после чего остались окись меди, палладий и уголь. Эта смесь была выщелочена царской водкой, которая растворила палладий и медь. Раствор был выпарен до надлежащей густоты и смешан с водным аммиаком, который произвел в ней осадок мясного цвета — основную хлористую соль палладия. В растворе остались медь и малое количество палладия. Жидкость, отделенная от осадка, была насыщена соляной кислотой, вновь смешана с избытком аммиака, причем отделилось еще малое количество соли палладия. Эта соль оставила при сильном накаливании чистый металлический палладий.

Остаток, вываренный в воде, был превращен, по возможности, в мелкий порошок и смешан с равным количеством поваренной соли; смесь была всыпана в глиняные трубки $1^1/_2$ фута длины и 2 дюйма в диаметре; несколько таких трубок положено было рядом в подвижной железной печи, нарочно для этого устроенной. Трубки были соединены между собой при помощи стеклянных согнутых газоотводных трубок, укрепленных в просверленных пробках, которыми затыкались отверстия глиняных трубок. Переднее отверстие первой трубки было соединено стеклянной трубкой со снарядом, в котором отделялся хлор; заднее отверстие последней глиняной трубки было снабжено газоотводной, стеклянной трубочкой, погруженной в раствор едкого кали. В этой жидкости собирались пары осмиевой кислоты. Взамен едкого кали можно употребить известковое молоко. Глиняные трубки для предосторожности были обложены желобами из листового железа и потом разгорячены раскален-

ными углями. Операция продолжалась при медленном притоке хлора и при слабом калильном жаре около 2 часов. Наконец весь снаряд при беспрерывном притоке хлора быстро охлаждали; для этого дно печки было устроено в виде решетки, которая отворялась на петлях, и раскаленные угли выпадали из печки в одно мгновение. Если требуется обработать хлором большое количество остатков в один раз, то можно хлороотделительный снаряд соединить с двумя особыми газоотводными трубками и с двумя отдельными печами, в которых находятся глиняные или, лучше, фарфоровые трубки. Каждая отводная трубка хлорного снаряда должна иметь свинцовый кран, чтобы по произволу остановить приток хлора к одной из систем глиняных трубок. Устроив снаряд таким образом, можно производить работу без остановки и без значительной потери хлора. Когда производится работа в одной из печей, кран, ведущий к другой печи, запирается; когда работа кончена, тогда запирают кран, обкладывают глиняные трубки другой печи теми же раскаленными углями, которые собраны из первой печи, и отпирают кран, который имеет сообщение с трубками второй печи. Таким образом производится работа попеременно в этих двух печах, пока хлор перестанет вовсе отделяться.

При этом получаются два вещества: смесь, обработанная хлором,— в трубках, и щелочная жидкость — в приемниках. Эта жидкость употребляется для приготовления осмия, ее насыщают соляной кислотой и потом разлагают сернистым водородом, который осаждает весь осмий в виде черного сернистого осмия. Осадок собирается на цедилке, промывается тщательно водой и высушивается. Сернистый осмий служил мне главным материалом для добывания осмия и всех соединений его. Смешивая сернистый металл с равным количеством хлористого калия и обработывая его хлором, получим желтовато-красную массу, состоящую из двойной соли хлористого осмия и хлористого потассия ($KCl_2 + OsCl_4$)[13] и из металлического осмия; первая растворяется в горячей воде и кристаллизуется из раствора в виде красно-бурых октаэдров, последний остается

нерастворенным. К глиняной трубке, в которой смесь обработывали хлором, приставлен был приемник с водой, в котором сгущались пары хлористой серы и хлористого осмия. Через несколько часов жидкость эта приняла темносиний цвет, хлористая сера и хлористый осмий разлагались на сернистую, хлористоводородную и осмиевую кислоты; последняя соединяется с первой и образует синее соединение, замеченное уже Берцелиусом, но еще не исследованное. Вскипятив эту жидкость с достаточным количеством углекислого натра, получим весь содержащийся в ней осмий в виде синевато-черной окиси.

Я получил также осмиевую кислоту прямо из сернистого осмия, пропуская через него в стеклянной трубке кислород при слабом накаливании. Осмиевая кислота собиралась в сильно охлажденном приемнике в виде жидкости и вместе с нею переходила весьма летучая жидкость темносинего цвета — вышеупомянутое соединение осмиевой кислоты с сернистой кислотою. Эту жидкость можно было бы слить с осмиевой кислоты, когда последняя застывала.

Вышеописанные способы добывания нескольких соединений осмия за один прием мне кажутся для практики немаловажными.

Смесь платиновых остатков с поваренной солью, обработанная хлором, была вынута из трубок и облита водой. Вода растворила весьма много платиновых металлов, и раствор имел густой красно-бурый цвет; он содержал в себе хлористые соединения железа, платины, иридия, родия и рутения (этот последний металл, при первой моей работе, мне еще не был известен, а потому я и не мог обратить на него внимания). Я испытал потом в малом виде различные методы отделения этих металлов, употребленные доныне химиками. Сначала я прибегнул к способу Дёберейнера[14], прославленному в новейшее время, который состоит в употреблении известкового молока для отделения платины от других металлов. По мнению Дёберейнера, все металлы платиновых руд, кроме самой пла-

тины и палладия, осаждаются известью из раствора, если только осаждение производится в темном месте; свет заставляет осаждаться и платину.

Я заметил, однако, что этот способ не может быть употреблен для отделения платины из раствора остатка, потому что, даже при самом точном наблюдении всех требований Дёберейнера, почти вся платина осаждается из раствора вместе с прочими металлами и очень малое количество ее остается в растворе вместе с иридием и родием.

Этот неожиданный факт побудил меня подвергнуть способ Дёберейнера критическому переисследованию, и я нашел, напротив, что платина, иридий, родий, палладий и осмий в растворах содержатся к извести одинаковым образом; они все частью осаждаются, частью остаются в растворе. Это есть общее свойство всех платиновых металлов, когда на их хлористые соединения действуют сильные основания. Различие состоит только в том, что некоторые платиновые металлы легче, другие труднее осаждаются. Начиная с родия, который легче всех осаждается, способность осаждения может быть выражена в такой последовательности: родий, осмий, палладий, иридий, платина. Если эти металлы находятся вместе с другими, легко осаждаемыми при помощи оснований, то их способность осаждаться увеличивается, и тем более осаждается окиси платиновых металлов, чем более находится в растворе этих посторонних металлов. Справедливо, что раствор нечистой платины дает после обработывания известью при осаждении нашатырем, весьма чистую нашатырную соль платины, но этот факт основывается не на предположении Дёберейнера, что этим способом отделяются прочие металлы известью в виде окисей, но на следующем обстоятельстве: что от действия оснований на хлористые соединения прочих металлов, преимущественно иридия, эти соединения разлагаются и переходят в другие, которые не образуют с нашатырем труднорастворимых двойных солей, в чем и состоит главное действие извести при употреблении способа Дёберейнера.

В доказательство моих заключений могут быть приведены следующие опыты, проведенные несколько раз с возможною осмотрительностью.

Первый опыт. Обыкновенная платиновая руда была растворена в царской водке и раствор смешан в темном месте с таким количеством известкового молока, что он имел еще кислую реакцию, следовательно не был совершенно насыщен известью. Осадок отделенный в темноте процеживанием и выщелоченный тщательно водою, был собран для дальнейшего исследования, а процеженная жидкость имела лимонно-желтый цвет и, несколько сгущенная выпариванием, давала с раствором нашатыря светложелтый осадок весьма чистой нашатырной соли платины. Жидкость зеленоватого цвета, слитая с осадка, была вскипячена с крепкою азотною кислотою, причем цвет ее сделался красно-бурым и в ней образовался обильный красно-бурый кристаллический осадок, состоящий большей частью из нашатырной соли иридия с малой примесью двойных нашатырных же солей самой платины, родия, палладия и рутения.

Осадок, произведенный известью, был облит разведенной серной кислотой и растворялся в ней большей частью темно-бурым, почти черным цветом. Нашатырь произвел в этом растворе обильный осадок чистой нашатырной соли платины, в растворе же оставались сернокислые окиси иридия, родия и рутения; от примеси последнего жидкость имела темный цвет. Довольно замечательно, что из растворов сернокислых солей платиновых металлов нашатырь осаждает только платину. Это обстоятельство служило мне поводом к испытанию нового способа отделения платины от посторонних металлов.

Изложенные факты доказывают прямо, что известь осаждает вместе с прочими металлами и платину, но ни один из этих металлов не осаждается ею совершенно, потому что в растворе мы находим опять платину и другие металлы. В лаборатории Санкт-Петербургского монетного двора производилось несколько времени в виде опыта отделение платины по способу Дёберейнера: раствор руды смешивали с известковым молоком, но не до

совершенного уничтожения кислого противодействия. Осадок, полученный при этом производстве, растворяли в серной кислоте и из раствора его, с помощью нашатыря, осаждали значительное количество довольно чистой нашатырной соли платины. Этот факт доказывает, что замеченное мной осаждение платины посредством извести неоспоримо.

Второй опыт. Раствор хлористого иридия ($Ir\,Cl_4$) и двойной соли иридия ($KCl_2 + Ir\,Cl_4$)[15] был смешан с избытком известкового молока; жидкость скоро изменялась в красно-бурый цвет, принадлежащий растворам упомянутых солей иридия, который переходил в желтовато-зеленый, и при этом образовался серовато-черный осадок — смесь окиси иридия с известью. Но жидкость по истечении нескольких дней содержала еще значительное количество иридия в растворе и давала при выпаривании обильный осадок темносиней окиси иридия. Платиновым металлам принадлежит, как общее свойство, то, что окиси их отделяются из растворов с помощью оснований лучше при кипячении, нежели при обыкновенной температуре. Раствор, простояв несколько недель над известью, содержал еще иридий.

Третий опыт. Раствор хлористого палладия осаждался также отчасти известью; желто-бурый осадок содержал водную закись палладия, но значительное количество ее оставалось в растворе.

Четвертый опыт. Раствор двойной соли хлористого родия с хлористым натрием был смешан с избытком известкового молока. Сначала не произошло никакого изменения; известь, осевшая на дно сосуда, была совершенно бела, и жидкость сохранила густой розовый цвет; через полчаса, однако, раствор сделался мутным, принял желтый цвет и над известью собрался слой водной окиси родия лимонно-желтого цвета. В растворе осталось весьма мало родия.

Пятый опыт. Водный раствор двойной соли хлористого осмия с хлористым потассием сперва не изменяется от действия извести, потом, через несколько времени, жидкость также начинает мутиться, окрашивается темным и, наконец, черным

цветом, и синевато-черная окись осмия осаждается из жидкости, в которой остается весьма мало осмия.

Возвращаюсь теперь опять к раствору платинового остатка. Испытав многие способы отделения платиновых металлов, я остановился, наконец, на двух следующих:

Первый способ. Раствор, смешанный с азотной кислотой и с достаточным количеством хлористого потассия, был выпарен до надлежащей густоты. При охлаждении и во время выпаривания в нем образовался кристаллический красно-бурый осадок двойных солей платины и иридия (а) и осталась кислая красно-бурая жидкость хлористых солей железа и родия с малой примесью соли иридия (б). Родий остался в этой жидкости потому, что двойная соль этого металла гораздо более растворима и труднее кристаллизуется, нежели соли платины и иридия.

а) Двойная соль платины и иридия была высушена и смешана с равным количеством безводного углекислого натра и прокалена в платиновом сосуде. Полученная черная масса, состоящая из хлористого натрия, окиси иридия и металлической платины, была выщелочена водой и оставшийся черный, металлический порошок выварен в царской водке, которая, растворив платину, оставила иридий в виде окиси *. Платиновый раствор содержал немного иридия и давал при осаждении нашатырем нечистую нашатырную соль платины красноватого цвета. Для отделения этой примеси я употреблял следующий способ: раствор нечистой платины был выпарен в фарфоровой чашке досуха и сухая масса была разгорячаема в песчаной бане около $^1/_2$ часа до $+200°$ С, потом растворена в воде. Раствор, смешанный с нашатырем, давал уже более чистую нашатырную соль платины. Этот способ очищения платины основывается на том, что двухлористый иридий ($Ir\,Cl_4$) превращается от действия жара 200° С в двутрехлористый иридий (Ir_2Cl_6), между тем как хлористая платина не изменяется. Двутрехлористый иридий образует с нашатырем двойную соль,

* Этот способ отделения платины от иридия принадлежит Берцелиусу.

легко растворимую, которая при осаждении платины нашатырем не осаждается.

Объяснение это совершенно справедливо и подтверждается следующими фактами. Раствор двухлористого иридия имеет красно-бурый цвет, раствор же двутрехлористого иридия желтовато-зеленый. Раствор нечистой платины всегда окрашен более или менее бурым цветом от примеси двухлористого иридия, между тем как раствор чистой платины, разжиженный водой, имеет желтый золотистый цвет. Выпарив бурый раствор нечистой платины, разгорячив остаток до +200° С и растворив в воде, получаем жидкость, имеющую желтый цвет чистой платины, из которой нашатырь осаждает чистую платиновую соль. Оставшаяся затем жидкость имеет слабый зеленовато-желтый цвет, при разгорячении же с азотной кислотою она вскипает, окрашивается красно-бурым цветом и дает кристаллы двойной соли иридия. При растворении синей окиси иридия (IrO_2) в соляной кислоте, получим раствор двухлористого иридия, который дает при осаждении нашатырем двойную кристаллическую соль $N_2H_8Cl_2 + IrCl_4$[16]. Если выпарить раствор двухлористого иридия досуха и сухую соль нагревать около $^1/_2$ часа в песчаной бане до +200° С, потом растворить в воде, то получим жидкость, мало окрашенную, которая с нашатырем не производит осадка, даже и в таком случае, когда она будет гораздо более сконцентрирована, нежели раствор двухлористого иридия. Все это доказывает, что бурый хлористый иридий переходит при разгорячении в двутрехлористое соединение.

Другой способ отделения малой примеси иридия из раствора платины основывается на вышеупомянутом факте, что иридий не осаждается нашатырем из раствора в серной кислоте. Я прибавил к раствору нечистой платины несколько серной кислоты, выпарил досуха, растворил остаток в воде и осаждал нашатырем. При этом получил чистую платиновую соль без примеси иридия.

Эти два способа добывания чистой нашатырной соли платины удобны не только при обработке платиновых остатков,

но и при добывании чистой платины из руд. Мне кажется, что способы эти проще и удобнее всех прочих, доныне употребленных. Надлежит только выпарить растворы платиновой руды до густоты сиропа и выливать в плоские фарфоровые чашки так, чтобы толщина слоя жидкости не превышала $^1/_4$ дюйма и подвергать в песчаной бане нагреванию до 200° С. Потом взять малую пробу и растворить в воде; если раствор будет иметь чистый желтый цвет и даст с нашатырем чистый желтый осадок, то операция кончена и все количество хлористой платины может быть растворено и осаждено; в противном случае, если раствор пробы еще красноват, необходимо продолжать разгорячение.

Для очищения раствора платины от иридия нельзя употреблять азотную кислоту, как советуют некоторые химики, потому что здесь последует совершенно противное: чем более свободной кислоты находится в растворе нечистой платины, тем более осаждается иридия вместе с платиной.

Описанными выше способами отделяются из раствора платиновых остатков главные составные части: платина в виде нашатырной соли, которая при накаливании дает чистую платину, и иридий в виде окиси, из которой металл получается также посредством прокаливания. Этот иридий содержит еще малую примесь родия, осмия и рутения, отделение которых чрезвычайно затруднительно. При этих операциях остаются маточные рассолы; они содержат еще малое количество металлов, которое можно осадить цинком или железом.

Исследуем теперь жидкость (б), в которой остается бóльшая часть родия, заключающегося в платиновом остатке. Присутствие родия узнается следующим образом: если малую пробу раствора смешать с мелко растолченным мелом, то осаждается все железо в виде окиси и жидкость показывает чистый розовый цвет хлористого родия; если же она имеет буровато-желтый цвет, то в ней еще много иридия, и для отделения этого металла она должна быть выпариваема до тех пор, пока проба будет показывать упомянутые свойства. После отделения иридия

осаждают родий из раствора с помощью цинка или железа. Родий, полученный в виде черного порошка, обработывают слабой соляной кислотой и потом промывают водой. Он содержит теперь только малую примесь иридия и рутения. Для совершенного очищения его, смешивают одну часть его с двумя частями поваренной соли и обработывают хлором в фарфоровой или стеклянной трубке при слабом разгорячении. Полученную массу растворяют в воде, прибавляют несколько царской водки и выпаривают до надлежащей густоты, но не досуха; остаток обливают алкоголем, который растворяет соли иридия и рутения и оставляет соль родия ($3NaCl_2 + Rh_2Cl_6$).[17] Из этой соли получают металл, накаливая ее в платиновом тигле при содействии водорода; вымыв прокаленную массу водой, получим чистый родий в виде серого металлического порошка.

Второй способ отделения платиновых металлов из раствора платиновых остатков основывается на действии буры на их хлористые соединения. Рассмотрим сперва это действие, потом приступим к описанию самого способа.

Первый опыт. В растворе двухлористой платины бура не производит при обыкновенной температуре никакого изменения; но, выпарив жидкость до достаточной густоты, заметим, что желтый цвет раствора платиновой соли превратился в зелено-оливковый, причем, однако, не образуется никакого осадка. Цвет жидкости имеет сходство с цветом раствора однохлористой платины, как будто бы бура превратила двухлористую платину в однохлористую.

Второй опыт. Красно-бурый раствор двухлористого иридия ($IrCl_4$) относится при обыкновенной температуре к раствору буры точно так, как раствор платины: сначала не происходит никакого изменения, потом цвет жидкости делается более светлым, как бы двухлористая соль иридия перешла в двутрехлористую, даже после нескольких недель не оказалось никакого осадка. Но при продолжительном выпаривании жидкость мутится и образуется темносиний осадок, который, по мере сгущения раствора, делается более обильным. Осадок

этот есть окись иридия $Ir O_2$, которая однако содержит немного хлора.

Третий опыт. При смешении раствора соли родия ($3Na Cl_2 + Rh_2Cl_6$)[17] с бурой сначала также не произошло никакого осадка, но через несколько часов жидкость мутилась, изменила розовый цвет в желтый и после 24 часов в ней образовался обильный осадок желтого цвета водной окиси родия, $Rh_2O_3 +$ aq. В жидкости осталась еще часть родия. При нагревании раствора соли родия с бурой образуется весьма скоро осадок водной окиси родия, а в жидкости остается только малая часть родия.

Четвертый опыт. В растворе хлористого палладия от прилития раствора буры образуется весьма скоро осадок водной закиси палладия, нечистого желтого цвета, который делается обильнее при кипячении. Часть палладия все-таки остается в растворе.

Пятый опыт. Раствор двойной соли осмия ($KCl_2 + Os Cl_4$) не изменяется при обыкновенной температуре от действия буры, но при слабом даже нагревании весь осмий отделился в виде черной окиси.

Это замечательное содержание[18] платиновых металлов показывает, что окиси их имеют слабое сродство к кислородным кислотам. При действии буры на хлористые соединения этих металлов, вероятно, образуется кислый, борнокислый натр, и отделенная свободная щелочь производит осаждение окисей. Трехосновной фосфорнокислый натр ($2NaO + H_2O + P_2O_5$) действует подобно буре.

Вследствие этого содержания бура может быть употреблена для отделения родия от иридия. Хотя этот способ отделения не совершенен и не может быть употреблен для анализа в некоторых случаях, но он весьма прост и не хуже всех доныне предложенных способов.

Раствор платиновых металлов, смешанный со значительным количеством горячего раствора буры и оставленный на 48 часов в покое, дал много черно-бурого осадка, который был собран на цедилке и промыт водой. Осадок состоял из борнокислой

окиси железа, окисей родия и рутения. Из раствора его в соляной кислоте цинковая пластинка осаждала родий и рутений. Промытую смесь этих металлов настаивали в слабой соляной кислоте, для отделения примеси цинка и железа, и потом, смешав с поваренной солью, обработывали хлором в фарфоровой трубке при слабом калильном жаре *. Полученную массу растворяли в воде и, выпарив раствор до надлежащей густоты, настаивали в крепком спирте, который извлекал соль рутения и оставлял розовую соль родия ($3NaCl_2$— Rh_2Cl_6)[19].

Здесь, равно как и в других местах этой статьи, я упоминаю о рутении; но должно заметить, что при первых работах он был еще неизвестен мне и потому принят мною за иридий. Только впоследствии, когда мне удалось узнать свойства этого любопытного тела, я мог верно судить о результатах первых опытов.

Раствор, слитый с осадка, состоящего из борнокислой окиси железа и окисей родия и рутения, содержал хлористые соединения иридия и платины. При выпаривании его в фарфоровых чашках осело значительное количество темносиней окиси иридия, которая была отделена от жидкости процеживанием и давала, при сильном накаливании, довольно чистый иридий. В жидкости, смешанной с хлористым калием и азотной кислотой и выпаренной снова, образовался красно-бурый кристаллический осадок двойных солей иридия и платины. Этот осадок, для отделения платины от иридия, был обработан описанным выше способом.

Металлы, полученные здесь, именно платина и родий, весьма чисты, но иридий упорно удерживает, исключая палладия, малую примесь платиновых металлов, преимущественно платины, которая не может быть открыта обыкновенными реагентами и не извлекается царской водкой. Для возможного очище-

* При обработывании металлов хлором не все количество их соединяется с этим галоидом; всегда третья или четвертая часть металлов остается при обливании массы водою нерастворенной. Для совершенного растворения остаток должен быть несколько раз обработан точно таким же образом.

ния иридия от этих примесей его обработывают снова хлором при содействии поваренной соли, растворяя массу в воде, и осаждают хлористым аммонием. Повторяя несколько раз эту операцию, наконец отделяют весь осмий; рутений и родий остаются в растворе, но платина все-таки осаждается вместе с иридием. Если растворить осадок в кипяченой воде и остудить раствор, то в нем образуются большие черные октаэдры хлористого иридия с хлористым аммонием, которые имеют алмазный блеск. Эта соль не содержит никаких посторонних примесей, кроме весьма малого количества платины, которая может быть отделена следующим образом: растирают соль иридия в мелкий порошок, обливают восьмью частями воды и пропускают серную кислоту; соль иридия весьма легко растворяется в этой кислоте, а соль платины с примесью соли иридия остается в виде красновато-желтого порошка. Этим только способом открыл я присутствие платины в иридии, которое никаким другим образом не обнаруживалось. Выпаривая раствор соли иридия в серной кислоте досуха и прокаливая массу, получим химически чистый иридий, который во многих случаях показывает свойства, отличные от свойств иридия, приготовленного другими химиками. Мне кажется, что от присутствия этих примесей, преимущественно рутения, произошло то, что многие факты относительно свойств иридия неверны. Далее я приведу примеры, которые подтверждают это мнение.

Замечу наконец, что платиновый остаток был обработываем по два, а иногда и по три раза хлором, потому что за один раз не все количество платиновых металлов делается растворимым.

III

ОБРАБОТЫВАНИЕ БЕДНЫХ ОСТАТКОВ

Эти остатки получил я в 1842 г. по ходатайству генерал-лейтенанта Чевкина из Лаборатории Санкт-Петербургского монетного двора; они различались по наружному уже виду от прежних, представляя тяжелый металлический порошок, состоящий

большей частью из хлористого железа и осмистого иридия. Одна проба, по весу 10 фунтов, имела более тусклый вид и содержала в себе малую часть платиновых солей, растворимых в воде (около 1%), с малой примесью хлористого палладия и гипса. Другая проба, по весу также 10 фунтов, показывала более металлических блесков, но не содержала нимало тел, растворимых в воде.

Для обработки этого значительного количества остатков я употребил другой, более простой способ разложения — накаливание их с селитрой. 15 фунтов остатка были обработаны следующим образом.

Смесь из одной части платиновых остатков и двух частей селитры подвергается в продолжение 2 часов в глиняном тигле сильному накаливанию, и сплавившаяся, почти жидкая, масса выкладывается на железный лист. При дальнейшей ее обработке, я должен был оставить обыкновенный способ и употребить другой, более сложный, для отделения вышеупомянутого нового металла. При выщелачивании массы водой получается окрашенный раствор и нерастворимое вещество; а потому и работы мои я изложу в двух статьях; первая (А) будет состоять в исследовании водного раствора, а вторая (Б) — нерастворимого остатка.

А. Исследование раствора

Полученная при выщелачивании жидкость по отстойке имеет буро-красный цвет и содержит в себе, кроме небольшого количества свободной осмиевой кислоты, еще много других тел в следующем по количеству порядку: хромистое кали, осмиевокислое кали, основное кремнекислое кали; эту последнюю соль почитал я сначала за соединение окиси иридия с кали. При прилитии к такому раствору небольшого количества какой-либо минеральной кислоты отделяется довольно много осмиевой кислоты и оседает зеленовато-черный осадок, состоящий из окисей осмия и рутения с малой примесью хромовой и кремнистой кислот.

Выщелоченную жидкость, которой у меня было более 100 л, нужно подвергать, без прибавления кислоты, в большом чугунном котле выпариванию до тех пор, пока ее остается весьма немного; причем получается зеленовато-черный осадок, весьма подобный тому, который образуется и при прилитии кислоты.

Для большей ясности почитаю нужным и эту статью подразделить на два отдела: в первом изложу мои работы с осадком, полученным при выпаривании щелочного раствора, а во втором — работы с оставшейся затем жидкостью.

а) *Исследование осадка, получаемого при выпаривании щелочного раствора.* Осадок этот имеет вид хлопчатого зеленовато-черного порошка, в котором содержатся весьма малые гранатово-красные октаэдры, растворимые в кипящей воде и кристаллизующиеся в холоде. При продолжительном охлаждении получил я это тело в довольно больших черных блестящих кристаллах, при ускоренном охлаждении в гранатово-красных октаэдрах; взбалтывая же раствор, поставленный в холодную воду, стеклянной палкой, я замечал осаждение розового кристаллического порошка. Но, несмотря на такое различие цвета, кристаллы эти имеют совершенно одинаковые свойства; при растирании обращаются они в красновато-белый порошок, сладко-вяжущего вкуса, весьма трудно растворимый в холодной воде и окрашивающий ее цветом марганцевокислого кали ($KO + Mn_2O_7$)[20]. В кипящей воде соль эта легко растворяется, разлагается отчасти на осмиевую кислоту и на черную окись осмия; при прилитии же к такому раствору небольшого количества серной или селитряной[21] кислоты происходит тотчас совершенное разложение, причем отделяется весьма много осмиевой кислоты и оседает черная окись осмия. Эта окись имеет бархатистый лоск и при высушивании весьма ссыхается и представляет вещество, похожее видом на умбру со слабым металлическим блеском. Тело это есть гидрат и разлагается при нагревании в стеклянной трубке на водную осмиевую кислоту и на металл осмий. Оно легко растворяется в соляной

кислоте, окрашивая ее темным буро-зеленым цветом; в этом растворе нашатырь дает осадок бурой кристаллической соли $(N_2H_8Cl_2 + OsCl_4)$[22].

Раствор окиси в соляной кислоте дает при выпаривании зеленый растворимый хлористый осмий. Окись всегда упорно удерживает часть кислоты, которой была осаждена; так, осадив ее селитряной кислотой и пропуская через нее при нагревании водород, получим желтое металлическое вещество, вероятно азотистый осмий. Я не мог сделать анализа этой окиси по причине вспышки, которую производит она при нагревании.

Свойства гранатово-красной соли осмия заставили меня подозревать, что она содержит соединение неизвестной еще степени окисления осмия с кали, именно $KO + OsO_3$, но результаты анализов, всегда почти одинаковые, убеждают, что это соединение весьма близко по составу к осмиевокислому кали. При разложении гранатово-красной соли в сухом водородном газе и при собирании образующейся воды, я получал всегда последней 4 атома на один атом металла и на один атом гидрата кали*. Это мнение подтверждается еще тем, что при смешении

* Анализ осмиевокислого кали очень труден и сопряжен всегда со значительною потерею осмия, потому что уже при высушивании соли часть осмия улетучивается в виде осмиевой кислоты. При восстановлении водородом, даже в краснокалильном жару, остается часть соли неразложенной. Анализ производился следующим образом: высушенная при 100°C соль взвешивается в маленькой желобообразной чашке из чистого серебра и кладется в стеклянную трубку, вес которой предварительно определен; эта трубка сообщается, как при органическом анализе, с приемником хлористого кальция, потом кладется в жестяной жолоб, обсыпанный магнезией. Устроенный таким образом аппарат нагревают в Либиховой печи и пропускают через него сухой водородный газ. По окончании анализа приемник хлористого кальция и трубка, содержащая соль, взвешиваются, причем определяется количество образовавшейся воды; черная же масса, оставшаяся в серебряной чашке, тщательно вымывается водою. При этом получается раствор, содержащий в себе немного неразложившегося осмистокислого кали, но в весьма незначительном количестве. При прибавлении к этому раствору серной кислоты и выпаривании разлагается осмистокислое кали на осмиевую кислоту и на

осмиевой кислоты и раствора кали в избытке и при выпаривании смеси в реторте получается такая же соль, причем, однако, нельзя предполагать раскисления осмиевой кислоты. Но, прочтя многим позже опубликованную после моих работ статью Фреми (Comptes rendus, 1844, р. 144—147) и повторив его исследования, я уверился в моей ошибке и в том, что соль имеет

окись осмия. Это отделяется от жидкости, и последняя выпаривается досуха и прокаливается. Из полученного количества сернокислого кали вычисляют количество кали. Оставшийся за всем этим металл собирается на предварительно высушенный фильтр, тщательно вымывается, высушивается при 100°С и взвешивается. Подобным образом анализировал я осмистокислый барит, причем определил барит в виде сернокислого барита.

Результаты анализов следующие:

Осмистокислое кали			В 100 частях
I. 1,315 г его дают	0,678	осмия	51,57 осмия
	0,236	кислорода	17,19 кислорода
	0,623	сернокислого кали	24,45 кали
II. 1,272 г	0,657	осмия	51,80 осмия
	0,220	кислорода	17,29 кислорода
	0,617	сернокислого кали	26,18 кали
III. 1,299 г	0,672	осмия	51,68 осмия
	0,231	кислорода	17,90 кислорода
	0,630	сернокислого кали	26,18 кали
IV. 1,321 г	0,680	осмия	51,65 осмия
	0,228	кислорода	17,00 кислорода
	0,625	сернокислого кали	25,63 кали
V. 1,982 г	1,024	осмия	51,65 осмия
	0,339	кислорода	17,15 кислорода
	0,940	сернокислого кали	25,63 кали

Формула $KO.OsO_3 + 2aq$ требует по вычислению следующего состава в 100 частях:

52.74	осмия
16,95	кислорода
25,—	кали
4,77	воды
0,54	водорода одного атома [23] воды.
100,00	

В этой формуле причислен к кислороду осмистой кислоты еще кислород одного атома воды, который при анализе переходит в приемник хлористого кальция.

состав $KO + OsO_3 + 2aq$. Я заметил, что осмиевая кислота при соединении с кали превращается в осмистую без содействия какого-либо раскисляющего средства. При насыщении жидкой осмиевой кислоты едким кали и прибавлении потом азотной кислоты не происходит отделения окиси осмия; нагревая же эту жидкость несколько времени, увидим, что она окрашивается красно-бурым цветом и по прибавлении азотной кислоты дает теперь черный осадок окиси осмия.

Это раскисление осмиевой кислоты при содействии кали тем более замечательно, что также окись осмия (а даже и самый металл) на воздухе, наоборот, окисляются, причем образуется кислота осмия.

Осмистокислый барит ($BaO \cdot OsO_3 + aq$) получается, если к водной осмиевой кислоте прилить горячий раствор барита в воде и оставить жидкость в закрытой склянке на долгое время в покое. Сначала образуется тут зеленый хлопчатый осадок, который обращается мало-помалу в черные блестящие призмы. Соль эта нерастворима в воде и дает при анализе * четыре атома воды, один атом металла и один атом барита.

Раствор осмистокислого кали дает с растворами металлических солей, как-то: с сернокислой окисью меди, цинка и железа, черные или бурые осадки.

---

* Анализ осмистокислого барита дал следующие результаты:

		В 100 частях
I. 1,065 г соли дают	0,499 осмия	46,95 осмия
	0,165 кислорода	15,52 кислорода
	0,702 сернокислого барита	37,15 барита
II. 0,830 г	0,386 осмия	46,54 осмия
	0,128 кислорода	15,40 кислорода
	0,472 сернокислого барита	37,25 барита

Формула $BaO \cdot OsO_3 + aq$ требует по вычислению следующего состава в 100 частях:

47,61 осмия
16,30 кислорода
30,61 барита
0,48 водорода

Возвратимся теперь к осадку (а), из которого извлечено уже осмистокислое кали. Если облить его царской водкой и подвергнуть в реторте перегонке, то в приемник перейдет много осмиевой кислоты; доведя перегонку досуха и настаивая осадок разведенною соляною кислотою, получим раствор, а что́ остается нерастворимым — содержит в себе кремниевую кислоту с малою примесью окисей металлов и титановую кислоту; а то, что растворилось, будучи подвергнуто перегонке с прибавлением азотной кислоты, дает только одни следы осмиевой кислоты. Если смешаем оставшуюся при этой перегонке в растворе жидкость с избытком хлористого калия, то получим осадок, который я почитал прежде за двойную соль хлористого иридия и потассия и прибавил его к другой части соли того же металла. Но я узнал после, что эта соль была двойное соединение хлористого рутения с хлористым потассием. Оставшаяся жидкость, по отделении вышеупомянутой соли, имеет густой зеленый цвет и дает с аммиаком много нечистого гидрата окиси хро́ма, содержащего в себе кремнезем.

б) *Исследование щелочного раствора.* Весьма сконцентрированную жидкость нужно смешать в реторте с разведенной серной кислотой до тех пор, пока окажется слабая кислая реакция; при этом отделяются с сильным вскипанием угольная и азотная кислоты, а осмиевая делается свободной. Перегоняя такую жидкость, получим в приемнике весьма чистую осмиевую кислоту в виде белого, кристаллического возгона; перегонка продолжается до тех пор, пока не кончится отделение осмиевой кислоты.

В реторте остается желтая жидкость и черный осадок, сходный по составу с тем осадком (а), который имели мы при выпаривании выщелоченной из платиновых остатков жидкости, но отличающейся отсутствием осмистокислого кали. Этот осадок был обработан точно так, как черный порошок (а).

При этих и последующих моих работах с платиновыми остатками я отделил осмий из раствора осмиевой кислоты сероводо-

родом в виде сернистого осмия, и это уже соединение употреблял для приготовления других соединений осмия, по вышеописанному способу.

Б. Исследование той части сплава с селитрой, которая не растворима в воде

Два фунта ее подвергались перегонке в реторте с одним фунтом царской водки и надлежащим количеством перегнанной воды до тех пор, пока содержащееся в реторте сделалось почти сухим. Дестиллятор содержал много осмиевой кислоты. Масса в реторте была растворена в кипящей воде и перелита в большие банки для отстаивания, и потом жидкость слита с осадка; этот последний был выщелачиваем водою до тех пор, пока ничего уже из него не растворялось. Я смешал тогда жидкость с раствором поташа до щелочной реакции и получил обильный осадок водной окиси железа желто-бурого цвета, который я оставил на несколько дней в жидкости, причем он получил черно-бурый цвет. Это окрашивание приписывал я осадившейся окиси иридия, но подозревал в нем также присутствие некоторого количества окиси родия, и потому я собрал нечистую окись железа, растворил ее в соляной кислоте и получил темный, пурпурово-красный, почти черный, непрозрачный раствор. Это явление удивило меня потому, что ни одна из известных мне окисей не растворяется в кислотах таким цветом. Из этого раствора получил я через прибавление цинка металлический порошок, который содержался[24] не так, как иридий и родий, а именно: смешанный с поваренной солью и обработанный хлором, при калильном жаре, он дал черно-бурую массу, растворившуюся в воде померанцево-желтым цветом. Этот раствор, цвет которого очень легко можно было различить от растворов иридия и родия и смеси растворов обоих металлов, дал с аммиаком черный бархатный осадок и, обработанный сероводородом, при отделении черного сернистого металла, получил густой сапфир-

но-синий цвет. Ни иридий, ни родий и ни один из других металлов не содержатся[24] таким образом. Хлористый калий и аммоний дают с раствором этого металла труднорастворимые соли, которые трудно различать от двойных солей двухлористого иридия. Такое большое сходство побудило меня сначала принять металл за нечистый иридий, необыкновенные реакции которого могли произойти от неизвестного мне тела. Теперь я старался отделить это тело от иридия, однако труды мои были напрасны. Тогда я начал сравнивать это тело с иридием во всех возможных отношениях и нашел при этом такие большие различия, что мне не оставалось ни малейшего сомнения об его особенности. При этом обстоятельстве я так удостоверился в его качествах, что мне легко было придумать верный способ получения его из платиновых остатков и отделения его от других металлов. До сих пор я получил его очень мало, потому что из раствора нечистой окиси железа он не осаждается совершенно ни цинком, ни сернистым водородом. Позже я нашел еще некоторое количество его в нерастворимых остатках (В). После возвращусь снова к этому металлу.

Раствор, из которого окись железа была осаждена раствором поташа, терял в деревянных сосудах, в которых он стоял долгое время, почти совершенно свой бурый цвет и был почти бесцветен. При смешении его с сильно насыщенным раствором поташа происходил белый осадок, который по отделении из жидкости или буреет, или делается розово-красным, а при сушении принимает опять свой белый цвет.

Это тело имело все свойства описанной Озанном окиси рутения, и я удостоверился в тождественности обоих тел. Соляная кислота извлекла окись металла зеленым порошком, которая, будучи сварена с азотной кислотой, давала померанцево-желтый раствор, окрашиваемый сероводородом в синий цвет. Таким образом, она содержала новый металл, но в растворе я находил еще иридий и железо. Нерастворимая часть состояла из кремнезема, содержащего титановую кислоту и,

вероятно, цирконовую землю. Г. Озанн также, для очищения своей нечистой окиси рутения, несколько раз обработывал ее соляной кислотой, однако не исследовал подробно этот раствор; таким образом, он лишился этого открытия. Так как этот металл в окиси рутения Озанна встречается в малом количестве, я предлагаю назвать его рутением; если же в продолжение моего исследования окажется, что мой рутений есть плюран (Pluran) Озанна, то я мог бы оставить избранное мною название, потому что г. Озанн сначала имел намерение назвать плюран рутением. Легко может быть, что плюран Озанна есть высшая, мне еще неизвестная степень охлорения моего рутения, но, к сожалению, мы почти ничего не знаем о плюране — соединение его, исследованное г. Берцелиусом, летуче и дает с сернистым водородом серый осадок.

Вышеприведенный раствор иридия, которого я имел около 150 л, был только отчасти употреблен для получения рутения, потому что этим образом, при весьма неприятной и трудной работе, выигрывается очень мало и добывание прочих металлов очень затрудняется; бо́льшая часть была выпариваема в чугунном котле до незначительного объема; при этом осаждалось много синей окиси иридия, которая отделяется посредством процеживания от жидкости, содержащей азотнокислое кали и хлористый потассий с малой примесью иридия. Синюю окись иридия я растворил в царской водке, выпарил до надлежащей густоты и смешал с раствором хлористого потассия, причем получил значительное количество кристаллического осадка двойной соли хлористого иридия с хлористым потассием. Посредством промывания и многократного перекристаллизовывания я получил эту соль в чистом состоянии, в виде больших черных блестящих октаэдров. Все маточные щелоки, полученные при очищении иридия, были выпариваемы досуха, и сухой остаток был прокален. Облив его водою, растворяли соли, и осталась смесь металлов в виде серовато-черного порошка. Из этого остатка я извлек рутений по способу, описанному далее.

B. Обработывание остатка после первой плавки селитрою и после извлечения водою и кислотами

Остаток весил $11^1/_2$ фунтов и представлял мелкий черный порошок, в котором нельзя было заметить никаких металлических блесток осмистого иридия. Он был почти свободен от осмия, но содержал еще много иридия, хромистого железа, кремнистых соединений и несколько рутения и родия. В этом остатке я отыскивал особенно последний металл, потому что до сих пор встречался он в едва заметных следах, между тем как при обработывании хлором получалась всегда значительная часть его. Я начал свои опыты в малом виде. Обработывая часть этого остатка хлором, я смешал раствор с кипящим сконцентрированным раствором буры и отделившийся при этом темнобурый осадок, который состоял большей частью из борнокислой окиси железа, растворил в соляной кислоте (раствор имел темнопурпуровый цвет) и осадил металл цинком. Часть полученного металла была обработана хлором, масса растворена в воде, выпарена почти досуха и облита спиртом. Он растворил двойную соль рутения и оставил соль родия. Другая часть металла расплавлена в серебряном тигле с селитрой и потом выщелочена водой, родий остался в виде окиси, рутениевокислое кали растворилось оранжевым цветом.

Другая часть остатка была дважды сплавлена с едким кали и селитрой и выщелочена водой; нерастворимая часть обработана хлором, раствор осажден бурой. При этом произошел не бурый, но желтый осадок, состоящий из борнокислой окиси железа и окиси родия. Весь рутений был, следовательно, выщелочен совершенно селитрой. Раствор этого осадка в соляной кислоте не окрашивался как прежде, когда он содержал рутений, черно-пурпурным цветом, но светложелтым и, осажденный цинком, дал чистый родий, не содержащий в себе никаких следов иридия и рутения.

Эти и прежние опыты доставляют следующие для анализа платиновых остатков весьма важные факты: 1) что рутений,

расплавленный с селитрой и едким кали, превращается в рутениевокислое кали, легко растворимое в воде; 2) что пурпурно-красный цвет раствора нечистой борнокислой окиси железа зависит от присутствия рутения; 3) что родий и рутений осаждаются из растворов бурой очень легко, а иридий трудно и только после продолжительного выпаривания; 4) что прокаленный с селитрой родий превращается в окись, вовсе нерастворимую в кислотах; 5) что двойная соль хлористого рутения с хлористым натрием растворяется в крепком спирте, между тем как та же соль родия труднорастворима.

Теперь мне легко было получить из остатка находящийся в нем рутений простым способом. Весь остаток прокаливается с селитрой в равных частях, и в продолжение 2 часов в глиняном тигле подвергается белокалильному жару. Сплавленную, еще не остывшую массу вынимают на железный лист, а по охлаждении обливают ее перегнанной водой (простая вода при этом не годится) и оставляют в покое, пока хорошо настоится; затем сливают с нерастворенной массы (фильтровать нельзя), обработывают новым количеством воды и т. д., продолжают эту операцию до тех пор, пока уже более ничего не растворяется. Раствор имеет померанцевый цвет и содержит в себе хромокислое, рутениевокислое и кремнекислое кали. По прибавлении к этому раствору весьма небольшого количества азотной кислоты получим хлопчатый, черный осадок нечистой окиси рутения, содержащей в себе кремнистую кислоту и весьма мало хрома. Этот осадок растворяется в соляной кислоте, сначала зеленым, а потом, при выпаривании, померанцевым цветом. Раствор этот выпаривают досуха, причем нужно наблюдать, чтобы всегда находилась свободная кислота в избытке. При разжижении раствора значительным количеством воды отсядает кремнистая кислота в виде студени; профильтрованную затем жидкость выпаривают до тех пор, пока останется ее весьма немного и смешивают потом с насыщенным раствором хлористого потассия; при этом оседает двойная соль хлористого рутения с хлористым потассием (Kalium — Ruthenium Chlorid),

и щелочная жидкость дает при выпаривании еще довольно много соли, которую очищают посредством вымывания со спиртом, в котором она вовсе не растворяется, между тем как хлористый хром и хлористое железо * выщелачиваются. Эта соль служила мне материалом для приготовления как рутения, так и его соединений.

Г. Окончательное обработывание остатка после всех прежних операций

Количество остатка, по извлечении рутения, было еще значительно, в нем находился весь родий и еще много иридия. Для отделения этих двух металлов оставалось только одно средство, именно обработывание хлором, потому что родий, от прокаливания с селитрой находится в таком состоянии, в каком он уже не может быть иначе превращен в растворимое соединение, как только вышеописанным способом. Эта трудная и медленная работа была необходима для получения родия.

Водные растворы обработанной хлором массы были смешаны с большим количеством густого горячего раствора буры, нагреваемы в фарфоровых чашках и процежены. На фильтрах остался осадок желтого цвета, состоящий из борнокислой окиси железа и из окиси родия; из него можно было получить родий тремя способами.

1) Растворить осадок в соляной кислоте, осадить родий цинком и полученный черный металлический порошок, для очищения от примесей цинка и железа, настаивать в слабой соляной кислоте. Этот способ был бы самым выгодным и легким, если бы он не имел двух недостатков: во-первых, цинк не осаждает всего родия из раствора и, во-вторых, при очищении соляною кислотою малая часть родия растворяется вместе с цинком и железом. Последний недостаток может быть устранен:

* Железо находится случайно в осадке нечистой окиси рутения, потому что в жидкости, из которой осаждается окись, плавают весьма мелкие частицы окиси железа.

вместо того чтобы очищать родий соляной кислотой, его смешивают с хлористым потассием, обработывают хлором, растворяют в воде, выпаривают досуха и выщелачивают спиртом, который растворяет хлористые соединения цинка и железа.

2) Осадок смешать с поваренной солью и обработать хлором. Вода растворяет из этой смеси только хлористый родий и оставляет борнокислую окись железа, которая, после прокаливания, не разлагается хлором и вовсе не растворяется в воде.

3) Смесь окиси родия с борнокислой окисью железа обработывать расплавленным кали и селитрой в серебряном тигле; массу выщелачивают сперва водой, потом растворяют ее в соляной кислоте. Окись железа растворяется, а родий, в окисленном состоянии, остается нерастворенным. Для узнания, не растворилось ли в соляной кислоте вместе с окисью железа немного и окиси родия, поступают следующим образом: раствор железа смешивают с хлористым потассием, выпаривают до тех пор, пока останется густая соляная масса, и выщелачивают крепким спиртом. Малейшая часть родия остается здесь не растворенной в виде двойной соли. Но обыкновенно окись железа не содержит в себе родия. Этот последний способ давал мне всегда лучшие результаты.

Жидкости, из которых родий и железо были осаждены бурой, употребляются для добывания иридия, который находится в них в значительном количестве; их выпаривают в фарфоровых чашках досуха, смешивают с сухим очищенным от кремнезема поташом и прокаливают. При выщелачивании прокаленной массы водой остается окись иридия, смешанная с металлическим иридием. Его очищают настаиванием в слабой соляной кислоте.

IV

О РУТЕНИИ (RUTHENIUM) Ru-651[25]

Представляю здесь химическую историю этого весьма замечательного металла в таком виде как я, по возможности, успел ее обработать; малое количество полученного материала

(не более 6 г совершенно чистого металла) не позволило мне продолжать мои исследования, но я надеюсь, однако, что и этот краткий обзор будет уже достаточен для познания важнейших химических свойств его и для убеждения в его самостоятельности.

Металл, восстановленный посредством водорода из окиси RuO_2, представляет мелкие кусочки серовато-белого цвета с металлическим блеском. По наружному виду он походит на иридий, но цветом немного темнее. Восстановленный из других соединений рутений имеет вид светлосерого порошка, без металлического блеска. Удельный вес порошкообразного рутения 8,6 при +16° С, но вероятно, действительный вес этого металла может простираться до 20, потому что вес такого же порошковатого иридия, полученного таким же образом, найден равным только 9,8, между тем как истинный относительный вес его 23.

В более плотном состоянии он не растворим в простых кислотах и в царской водке; но порошок, восстановленный водородом из различных соединений, растворяется только отчасти в царской водке.

Для растворения его служат те же самые средства, которые употребляются для растворения иридия; именно: обработывание смеси рутения с поваренной солью при слабом накаливании хлором или прокаливание металла с едким кали или с селитрой. В первом случае получают черно-бурую массу, легко растворимую в воде, в последнем — зеленовато-черное вещество, которое также растворяется в воде оранжевым цветом.

Раствор хлором обработанной массы содержит в себе хлористый рутений с поваренной солью и оказывает при действии реагентов следующее содержание[26]:

Основания — кали, натр, аммиак как едкие, так и углекислые — производят в нем при обыкновенной температуре черно-бурый осадок окиси рутения; но не весь металл осаждается, значительная часть остается в растворе.

Раствор *буры* не производит при обыкновенной температуре никакого осадка, жидкость принимает только слабый зелено-

вато-желтый цвет, но при кипячении осаждается черная окись, и жидкость делается бесцветной.

Фосфорнокислый натр действует почти как бура, но производит при обыкновенной температуре черно-бурый осадок.

Щавелевая кислота не производит осадка, но жидкость теряет оранжевый цвет и окрашивается желтым цветом.

Железисто-синеродистый потассий сначала не действует, потом раствор обесцвечивается и, наконец, окрашивается зеленым цветом хлористого хрома.

Синеродистая ртуть производит черновато-синий осадок, и жидкость окрашивается синим цветом.

Сернистый водород сначала не действует, потом осаждается бурый сернистый металл, который, при продолжении действия реагента, чернеет, между тем как жидкость окрашивается темносиним цветом. Сернистый водород, при отделении серы и сернистого металла, превращает оранжевый хлористый рутений в другую степень охлорения, содержащую менее хлора. Это соединение имеет густой синий цвет и не разлагается более сернистым водородом. При прилитии аммиака к этой жидкости отделяется черный осадок и она делается бесцветной, но содержит еще немного металла.

Сероводородный сернистый аммоний осаждает оранжевый раствор черным цветом, малая часть металла остается в растворе.

Цинком осаждается рутений из раствора в виде черного порошка, но не весь. Жидкость окрашивается при начале действия цинка темносиним цветом индиго, наконец делается бесцветной, но все-таки содержит малое количество рутения.

Муравейнокислый натр не восстанавливает рутения и при кипячении, жидкость только изменяет оранжевый цвет в зеленовато-желтый.

Хлористый потассий и аммоний производят в густом растворе хлористого рутения осадки, состоящие из весьма мелких кристаллов довольно трудно растворимых двойных

солей рутения с хлористым потассием или с хлористым аммонием.

Из этого содержания видно, что рутений принадлежит к любопытному ряду платиновых металлов. Это подтверждает трудная осаждаемость его из раствора сернистым водородом и основаниями, а преимущественно способность образовать с хлористым калием и аммонием кристаллические двойные соли.

Сернистая кислота, пропущенная в виде газа через раствор хлористого рутения, действует весьма медленно, но наконец почти обесцвечивает жидкость, которая делается слегка желтоватой.

Раствор прокаленного с селитрой рутения (рутениевокислое кали) имеет особенный запах и оранжевый цвет, подобный цвету его хлористого соединения; он разлагается от действия органических щелочей, от спирта, бумаги, кожи и осаждает черную окись. Разложение происходит и без действия посторонних тел, хотя гораздо медленнее; оно совершается в одно мгновение от прилития какой-либо кислоты. При этом осаждается весь рутений в виде черной окиси, и жидкость делается бесцветной. Окись растворяется легко в соляной кислоте, образуя оранжевый раствор, содержащийся[27] как хлористое соединение, полученное прокаливанием металла с поваренною солью при действии хлора. Азотная и серная кислоты растворяют его трудно и не весь; растворы имеют розовый цвет, как растворы солей родия.

Рутений отличается от всех прочих металлов отношением хлористых соединений к сернистому водороду. Синий цвет, который при этом оказывается, ему одному свойственен. Отношения его к расплавленной селитре и едкому кали также служат характеристическим признаком.

Г. Берцелиус в своем руководстве к химии (т. 3, стр. 218) говорит, что иридий, при накаливании с селитрой или с углекислым потассием, дает бурую массу, которая отчасти растворяется в воде желто-бурым цветом, что этот раствор разлагается при кипячении и отделяет черную окись; но, по моим

исследованиям, это содержание[28] не свойственно чистому иридию и показывается только тогда, когда иридий содержит в себе рутений. Чистый иридий, прокаленный с селитрой, дает также зеленовато-черную массу, из которой вода растворяет только часть, другая, более значительная часть, остается нерастворенной. Раствор имеет густой синий цвет и содержит в себе иридиевокислое кали. Поэтому соединение, которое Берцелиус описал под названием трехдвухлористого иридия (Ir_2Cl_6), содержалось[29] совершенно как соединение рутения. Весьма вероятно, что и соединение, которое г. Берцелиус описывает под именем треххлористого иридия ($IrCl_6$), есть не что другое, как соединение рутения.

Хотя рутений двумя вышеупомянутыми свойствами достаточно отличается от прочих платиновых металлов, но я полагаю не излишним рассмотреть здесь и другие свойства, отличающие его еще более от иридия и родия, к которым он по химическому содержанию весьма близок. Хлористый рутений и двойная соль хлористого рутения с хлористым калием в водном растворе разлагаются медленно при обыкновенной температуре; они мутятся от образования черного осадка. При этом разлагается вода; с одной стороны, водород соединяется с хлором соли и образует соляную кислоту, с другой, кислород соединяется с рутением и превращает его в окись, которая осаждается, соединяясь с малым количеством хлористого рутения в виде основного соединения. Это разложение происходит весьма скоро при нагревании.

Соли иридия и родия очень постоянны и не разлагаются при подобных условиях.

Хорошим реагентом для различия хлористого рутения от хлористого иридия может служить азотнокислая окись серебра. В растворах хлористых солей первого металла происходит от прилития азотнокислой окиси серебра черный осадок, состоящий из окиси рутения и хлористого серебра. В продолжение 24 часов черный осадок превращается в белый, и жидкость принимает розовый цвет раствора окиси рутения в азотной

кислоте. Азотнокислая окись серебра действует подобным образом на растворы двойной соли хлористого иридия ($KCl_2 + Ir\,Cl_4$), но явления, при этом замечаемые, различны: сначала происходит темносиний осадок, который весьма скоро превращается в серовато-белый; жидкость совершенно бесцветна и прозрачна и не содержит более иридия в растворе, но в осадке находится весь иридий в виде двойной соли хлористого иридия с хлористым серебром. При этом переходит, что весьма замечательно, $Ir\,Cl_4$ в $Ir_2\,Cl_6$.

От родия рутений различается еще тем, что он не растворяется в расплавленном кислом сернокислом кали, между тем как родий растворяется. Едкое кали дает в растворе хлористого родия желтый осадок окиси родия, в растворах хлористого рутения — черную окись.

Рутений при накаливании легко поглощает кислород и превращается в черную окись. При испытании перед паяльной трубкой металл принимает в восстанавливающем пламени цвет серебра, и в окисляющем он переходит в черную окись. Расплавленный с фосфорнокислой солью он не окрашивает сплава, и металл остается в виде металлического скелета внутри бесцветного и прозрачного сплава.

В заключение приведу еще один способ, посредством которого можно весьма легко убедиться в самостоятельности рутения. Надобно взять несколько миллиграммов металла или какого-нибудь из его соединений, прокаливать их с избытком селитры в платиновой ложечке при сильном жаре до тех пор, пока раскаленная масса не будет более пениться и станет плавиться спокойно, тогда дать ей остыть и растворить в небольшом количестве перегнанной воды; две капли азотной кислоты дают в этом померанцево-желтом растворе черный осадок окиси рутения. Прилив к жидкости с осадком соляную кислоту и нагрев в фарфоровой чашке (окись растворится), мы получим при сгущении оранжевый раствор. Если пропускать через этот раствор сернистый водород до тех пор, пока раствор почернеет, и потом процедить его, то сквозь фильтр проходит жидкость лазурно-синего цвета.

Определение веса атома рутения

Для этого была употреблена двойная соль хлористого рутения с хлористым потассием, как более постоянное соединение этого металла.

Добывание соли, годной для анализа, имеющей постоянный состав, подвержено многим затруднениям, зависящим от разложимости хлористого рутения. При выпаривании смеси хлористого рутения с хлористым потассием кристаллизуется соль, представляющая после промытия и высушивания однообразный кристаллический порошок, в котором лупа не открывает никакого постороннего тела, но рассмотрев ее при увеличении в 400 раз, замечаем кристаллы трех различных видов; бо́льшая часть из них оранжевые прозрачные кубы или квадратные четырехсторонние прямоугольные таблицы; другие — прозрачные октаэдры, далее видны призмы с ромбоидальным основанием. Все эти кристаллы одинакового цвета и прозрачности перемешаны с темными некристаллическими частицами. Эти три различные кристаллические формы, может быть, принадлежат трем различным степеням охлорения рутения, а бесформенные тела суть основная соль, образующаяся при промывании. Чтобы получить кубическую соль возможной чистоты, обливают смесь водой, смешанной с небольшим количеством соляной кислоты. При этом растворяются октаэдрические и призматические кристаллы, основной порошок разделяется равномерно по всей жидкости, между тем как кубическая соль оседает на дно сосуда плотным слоем, с которого легко сливается раствор вместе с порошком, в нем находящимся. Кристаллы промываются кисловатой водой и высушиваются при обыкновенной температуре. Очищенная таким образом соль показывает под микроскопом только кубические или листоватые кристаллы без посторонних примесей. Для анализа высушивают ее в струе хлора при +200° С.

Анализы этой соли произведены были для большей верности тремя способами: во-первых, соль была прокаливаема

в шарике, выдутом посередине трубки, через которую протекала струя сухого водорода; потом был определен вес потери и смесь металла с хлористым потассием вымыта водой; металл собран на предварительно взвешенной цедилке, высушен и определен количественно. При некоторых анализах фильтры были сожжены и прокалены вместе с металлом в платиновом тигле в струе водорода. Раствор же хлористого потассия выпарен досуха в платиновой чашке, а соль слабо прокалена и взвешена.

Другой способ, назначенный преимущественно для определения хлора, состоит в следующем: взвесив в платиновом тигле соль, смешивают ее с достаточным количеством едкого барита и, облив водой, медленно высушивают. Потом прокаливают смесь в струе сухого водорода. Прокаленную массу вымывают сначала чистой горячей водой, к которой прибавлено малое количество азотной кислоты. Из этой жидкости определяют хлор обыкновенным способом, посредством азотнокислого серебра, потом отделяют избыток серебра соляной, а барит серной кислотами и определяют количество кали из сернокислой соли, количество же металла обыкновенным способом.

Для определения всех составных частей соли вдруг[30], употреблял я следующий снаряд: небольшая стеклянная трубка, с выдутым на средине шариком для помещения соли, была соединена одним концом со снарядом, из которого отделялся сухой водородный газ, а другим с либиховым приемником, наполненным раствором едкого кали. К этому приемнику присоединялись еще два такие же, в которых был налит едкий аммиак. Отделение водорода производилось весьма медленно из цинка и очень разведенной серной кислоты, и соль рутения была нагреваема спиртовой лампой, при начале опыта слегка, а потом сильнее. Восстановление металла и отделение хлора в виде соляной кислоты происходило постепенно. При этом осталась в трубке смесь хлористого металла с рутением и в приемниках соляная кислота, образовавшаяся из хлористого рутения. Эти тела были определены обыкновенным способом.

Таким образом анализирована соль первого приготовления, высушенная при 100° С:

I. 0,975 г соли дали . . . . 0,275 г рутения
0,397 г хлористого калия
0,282 г хлора
0,021 г воды

II. 1,030 г соли дали . . . . 0,290 г рутения
0,420 г хлористого калия
0,296 г хлора
0,024 г воды

Соль второго приготовления, высушенная в струе хлора при +200° С:

III. 1,090 г соли дали . . . . 0,316 г рутения
0,445 г хлористого калия
0,329 г хлора

IV. 0,990 г соли дали . . . . 0,281 г рутения
0,409 г хлористого калия
0,300 г хлора

Соль третьего приготовления, высушенная в хлоре:

V. 1,003 г соли дали . . . . 0,290 г рутения
0,412 г хлористого калия
0,301 г хлора

Соль четвертого приготовления, высушенная без хлора при 180° С:

VI. 1,230 г соли дали . . . . 0,356 г рутения
0,511 г хлористого калия
0,363 г хлора

Вычисляя эти результаты, получим в 100 частях соли:

I. 28,65 рутения
41,61 хлористого калия { 21,86 калия; 19,75 хлора }
29,74 хлора } 49,50 % хлора

II. 28,82 рутения
41,74 хлористого калия { 21,94 калия; 19,80 хлора }
29,48 хлора } 49,28 % хлора

III.	28,96 рутения		
	40,80 хлористого калия	21,43 калия; 19,37 хлора	
	30,24 хлора		49,61% хлора
IV.	28,38 рутения		
	41,30 хлористого калия	21,70 калия; 19,60 хлора	
	30,32 хлора		49,92% хлора
V.	28,38 рутения		
	41,09 хлористого калия	21,58 калия; 19,50 хлора	
	30,04 хлора		49,54% хлора
VI.	28,94 рутения		
	41,60 хлористого калия	21,82 калия; 19,78 хлора	
	29,45 хлора		49,23% хлора

Сравнивая эти анализы с анализами двойной соли хлористого родия и калия, сделанные г. Берцелиусом, видим значительное сходство (Poggendorffs Annalen. Bd. XIII, S. 442, 1828).

Соль родия содержит в 100 частях:

I. 28,99 родия	II. 28,96 родия
41,45 хлористого калия	41,64 хлористого калия
29,56 хлора	29,40 хлора

Поэтому весьма вероятно, что вес атома рутения одинаков с весом атома родия, именно равен 651,4[31], и что состав разложенной соли $2\,KCl_2 + Ru_2Cl_6$[32].

О степенях окисления рутения

Рутений имеет значительное сродство к кислороду, хотя этот металл не окисляется ни при обыкновенной температуре в сухом воздухе, ни при влиянии влажности; но при накаливании он поглощает весьма скоро кислород и превращается в черную или темносинюю окись.

Весьма вероятно, что рутений может соединяться в четырех пропорциях с кислородом и образовать закись RuO, первую окись Ru_2O_3, вторую окись RuO_2 и кислоту RuO_3. Некоторые из этих окисей могут соединяться между собой. Из всех соединений рутения с кислородом я получил, в отдельном состоянии, только Ru_2O_3 и RuO_2.

Первая окись Ru_2O_3, а) *безводная*. Если рутений будем около часа накаливать докрасна в прикосновении с атмосферным воздухом, то он превращается в синевато-черное тело, нерастворимое в кислотах. В белокалильном жару он теряет часть кислорода и превращается в $3RuO + Ru_2O_3$; 0,863 г металла дали при накаливании 1,056 г окиси.

б) *Водная окись*. $Ru_2O_3 + aq_3$ получается при осаждении хлористого рутения Ru_2Cl_6 едким или углекислым кали; ее должно тщательно вымыть водой и потом высушить при 100° С. В таком виде она представляет черное тело, легко растворимое в соляной кислоте, но трудно в азотной и серной кислотах. Окись содержит всегда несколько процентов кали и восстанавливается только при нагревании в струе водорода. Нагретая в струе углекислоты, она вдруг начинает калиться, светит ярко и превращается в безводную нерастворимую окись[33].

Определение состава окисей рутения производилось следующим образом: определенное количество окиси было всыпано в шарик, выдутый на середине стеклянной трубки, которая была соединена одним концом со снарядом для отделения газа, а другим — с приемником, наполненным хлористым кальцием. Через трубку с окисью, нагретой посредством спиртовой лампы, была пропускаема струя сухой углекислоты. При достаточном жаре окись начинает калиться, причем вся вода из нее отделяется и собирается в приемнике. После определения веса приемника и трубки окись восстанавливается водородом, и металл взвешивается. Его выщелачивают потом водой, собирают на фильтре, вымывают водой, высушивают и взвешивают после накаливания в струе сухого водорода. Таким образом можно было определить количество металла, кислорода, воды и кали.

Результаты анализов были следующие.

I. Окись первого приготовления:

1,251 г дали	0,810 г металла
	0,190 г кислорода
	0,216 г воды
	0,038 г кали

II. Окись второго приготовления:

1,082 г дали	0,684 г металла
	0,161 г кислорода
	0,195 г воды
	0,042 г кали

III. Окись третьего приготовления:

1,060 г дали	0,650 г рутения
	0,151 г кислорода
	0,199 г воды
	0,060 г кали

Вычисляя этот состав на 100 частей, за исключением кали, имеем:

I	II	III	
66,61	65,76	65,00	рутения
15,61	15,48	15,10	кислорода
17,78	18,76	19,90	воды
100,00	100,00	100,00	

Формула $Ru_2O_3 + aq_3$ требует:

67,14 рутения
15,46 кислорода
17,40 воды

100,00

Незначительная разность в анализах происходит от трудности отделить гигроскопическую воду, которая удерживается весьма сильно.

Вторая окись рутения RuO_2. Если прокалим металл с селитрой и едким кали, растворим массу в воде и прибавим малое

количество азотной кислоты, то окись рутения RuO_2 осядет в виде черного порошка. Ее собирают на фильтре, вымыв хорошо, высушивают. Окись эта с виду похожа очень на первую окись; осажденная из раствора в виде студенистой массы, подобно глинозему, она содержит в себе много воды. При высушивании сильно уменьшается в объеме, оставляя малое количество твердых кусочков черного цвета с шелковистым отливом; излом кусков раковист. Она легко растворяется в соляной кислоте при отделении хлора и дает хлористый рутений Ru_2Cl_6. В азотной и серной кислотах она растворяется трудно и в малом количестве; растворы имеют розовый цвет, подобный растворам солей родия. При накаливании она теряет часть своего кислорода и в белокалильном жаре не восстанавливается. При малом накаливании она сама по себе сильно калится и делается нерастворимой. Она содержит всегда малую примесь азотной или вообще той кислоты, при помощи которой ее осадили из раствора рутениевокислого кали.

Анализы окиси, высушенной при 100° С.

I. Окись первого приготовления:

1,450 г	0,870 г рутения
	0,256 г кислорода
	0,282 г воды
	0,042 г азотной кислоты

II. Окись второго приготовления:

1,252 г	0,750 г рутения
	0,224 г кислорода
	0,246 г воды
	0,032 г азотной кислоты

III. 1,098 г	0,652 г рутения
	0,200 г кислорода
	0,218 г воды
	0,028 г азотной кислоты*.

* Количество азотной кислоты, содержащейся в окиси, было определено следующим образом. Окись смешана с баритом и прокипячена в воде. В раствор впущена углекислота до совершенного осаждения

Вычисляя из этих анализов состав окиси в 100 частях, за исключением азотной кислоты, получим:

	I	II	III
Рутения	61,78	61,47	60,93
Кислорода	18,17	18,36	18,69
Воды	20,05	20,17	20,38
	100,00	100,00	100,00

Поэтому состав окиси близко подходит к следующей формуле: $RuO_2 + aq_2$, которая требует в 100 частях:

Рутения	60,53
Кислорода	18,50
Воды	20,47
	100,00

Рутениевая кислота (RuO_3?). Оранжевое соединение кислоты рутения с кали я имел только в растворе. Все опыты получить ее в кристаллическом или в твердом виде и в чистом состоянии были неудачны. При выпаривании раствора в безвоздушном пространстве над серной кислотой не получилась кристаллическая соль, и жидкость отчасти разлагалась. Для проведения такого опыта требуется значительное количество металла, но я имел его немного. Весьма вероятно, что степень окисления соединения с кали, есть кислота и имеет вышеозначенный состав.

Закись рутения (RuO?) должна образоваться при разложении однохлористого рутения $RuCl_2$ едким кали или натром; но я получал всегда при таком разложении первую окись Ru_2O_3. Это показывает, что закись рутения поглощает, как многие другие закиси (например, закиси железа и мангана), кислород и переходит в высшую степень окисления.

едкого барита, потом жидкость после процеживания осаждена серной кислотой. Из количества сернокислого барита было вычислено количество азотной кислоты.

При накаливании рутения добела он поглощает кислород и переходит в черную окись, не растворимую в кислотах. Вот результаты двух опытов:

I. 0,823 г рутения поглощали при накаливании 0,153 г кислорода
II. 0,838 » » » » » 0,155 » »

В этом соединении мы находим атомистическое соотношение металла к кислороду как 5 к 6-ти Ru_5O_6. Эта формула требует в 100 частях по вычислению:

Металла	84,45
Кислорода	15,55
	100,00

По опытам оказалось:

	I	II
Металла	84,34	84,23
Кислорода	15,66	15,77
	100,00	100,00

Соединение это можно представить следующим образом: $3\,RuO + Ru_2O_3$. Здесь оказывается опять большое сходство рутения с родием, который, по исследованию г. Берцелиуса, содержится[34] точно так же.

О соединениях рутения с серой

Рутений имеет малое сродство с серой и не соединяется прямо с нею. Я брал губчатый рутений и серу в отношении веса как один атом первого к трем атомам последней и нагревал смесь в трубке, наполненной углекислотой. Сера растопилась без всякого признака химического действия, начинала кипеть и возгонялась, между тем как рутений остался в чистом виде без перемены.

Сернистые соединения образуются при действии сернистого водорода на раствор хлористого рутения и двойных солей его.

При этом, однако, не получаются соединения определенного состава, но всегда смеси сернистых металлов с более или менее значительным количеством серы. Сернистый водород превращает сначала двутрехлористый рутений, при осаждении серы и сернистого металла, в однохлористый или вообще в низшую степень охлорения, после чего он уже более не действует на это соединение.

Полагаю лишним приводить здесь в подробности выводы анализов сернистых соединений рутения, потому что ни один анализ не дал мне удовлетворительного результата; отношение металла к сере было почти всегда непостоянно, именно: один атом рутения к 2, $2^1/_4$, $2^1/_2$, 3 и $3^1/_2$ серы. В сыром состоянии эти соединения легко окисляются на воздухе и отделяют серную кислоту; в сухом виде они труднее окисляются. Дымящаяся азотная кислота действует так сильно на них, что они в прикосновении с нею калятся и окисляются со взрывом.

О хлористых соединениях рутения

Хлор легко соединяется с рутением: если пропустить через слабо раскаленный металл струю хлора, то образуются различные степени охлорения, малая часть переходит в двутрехлористый рутений и уносится от тока хлора в переднюю часть трубки и в приемник, бо́льшая часть остается в виде черного кристаллического порошка, не растворимого в воде и кислотах. Этот порошок, вероятно, смесь однохлористого рутения с металлом. При анализе оказалось, что количество хлора в нем почти равно количеству хлора в однохлористом рутении.

Хлористый рутений, употребленный для анализа, был приготовлен из мельчайшего порошка рутения. Два раза подряд он был обработан хлором при слабом накаливании и каждый раз снова размельчен.

1,230 г его дали при восстановлении водородом 0,765 г металла и 0,465 г хлора.

Формула $RuCl_2$ требует на 0,765 г металла 0,512 г хлора.

Однохлористый рутений $RuCl_2$. Это соединение еще не получено в чистом виде, но я полагаю *, что оно находится в голубом растворе, который получается при действии сернистого водорода на оранжевое хлористое соединение рутения. Если отделить из раствора, пропуская в него струю атмосферного воздуха, сернистый водород, то в растворе остается свободная соляная кислота и синее соединение, которое легко разлагается при выпаривании. Все старания получить это соединение в сухом состоянии оказались безуспешными. Я осадил металл из неразложенного раствора в виде окиси с помощью едкого кали, дабы из анализа окиси узнать состав хлористого соединения; но этот состав соответствовал всегда составу оранжевого хлористого соединения и был Ru_2O_3. Это могло происходить от того, что отделенная закись рутения поглощает подобным образом, как закись железа, кислород и превращается в высшую степень окисления. Предположение это делается вероятным, если припомним, как легко рутений окисляется при накаливании и при содействии оснований соединяется с кислородом.

Двутрехлористый рутений Ru_2Cl_6. Получается при растворении окиси рутения RuO_2 в соляной кислоте; здесь отделяется хлор и получается оранжевый раствор, который, после медленного выпаривания, оставляет желто-бурую, некристаллическую, легко растворимую в воде и спирте массу, которая сыреет на влажном воздухе. При растворении в воде остается, однако, малое количество желто-бурого порошка — основное соединение.

Раствор имеет вяжущий не металлический вкус, мутится при нагревании, делается черным и отделяет черный осадок.

* Обстоятельство, что сернистый водород, будучи пропущен через растворы хлористых платиновых металлов, превращает их в соединения, содержащие в себе менее хлора, чем сначала, и что двутрехлористый рутений при медленном и продолжительном нагревании, теряя хлор, превращается отчасти в синее хлористое соединение, подтверждает это мнение.

Этот осадок мне показался сперва основной солью, потому что он содержит хлор, но при анализе я узнал, что он почти чистая окись Ru_2O_3*, смешанная с несколькими процентами хлористого соединения. Жидкость, отделенная от осадка, содержит в себе свободную соляную кислоту и немного хлористого рутения. Цвет ее розовый; при прибавлении нескольких капель аммиака и нагревании осаждается весь рутений.

При медленном и продолжительном нагревании в фарфоровой чашке сухая соль отделяет хлор и окрашивается сначала зеленым, а потом синим цветом. Это доказывает переход двутрехлористого рутения в однохлористое соединение. Но всю массу невозможно превратить в последнюю соль, потому что, при продолжительном нагревании до 140°C, одна часть переходит, конечно, в однохлористый рутений, другая превращается в основную соль, а третья остается вовсе без разложения. Я не анализировал двутрехлористого рутения, потому что он трудно получается в сухом состоянии и легко разлагается, притом же я знал состав его из анализов при определении веса атома рутения.

Двойные соли

Двутрехлористый рутений с хлористым потассием, $2KCl_2 + Ru_2Cl_6^{35}$. Если растворим окись рутения в соляной кислоте и прибавим к раствору достаточное количество хлористого потассия, потом выпарим до надлежащей густоты, то отделяется двойная соль в весьма мелких кристаллах, бурого цвета с фиолетовым отливом. Кристаллы собираются на фильтре и промывают спиртом, содержащим несколько соляной кислоты. Другой способ состоит в следующем: две части металла смеши-

---

* Приведу здесь результаты двух анализов окиси, высушенной при 200° С.

	I		II
0,690 г ее дали:	0,550 г металла	0,764 г. . .	0,615 г металла
	0,130 г кислорода		0,136 г кислорода
	0,010 г хлора		0,013 г хлора

вают с тремя частями хлористого потассия и обработывают хлором, при нагревании, в стеклянной или фарфоровой трубке.

Соль эта представляет весьма мелкие кристаллы от 0,01 до 0,1 линий[36] в диаметре. Под микроскопом они представляются большей частью в виде оранжевых прозрачных октаэдров, кубов или четырехсторонних, квадратных таблиц. Прежде я заметил между ними синие призмы, но это была ошибка при наблюдении под микроскопом, и я узнал потом, что синий цвет происходит от отражения света блестящих плоскостей кристаллов, лежащих косвенно в отношении оси микроскопа. Позже узнал я также, что кристаллы, принадлежащие, повидимому, к различным системам, имеют одинаковый химический состав.

Соль имеет вяжущий вкус и легче растворяется в воде, нежели двойные соли иридия и платины; она нерастворима в 80 %-ном спирте. При растворении в воде малая часть соли разлагается на желтое основное соединение, которое отделяется в виде осадка; при разогревании раствора происходит совершенное разложение и образуется черная окись, которая трудно оседает в жидкости и окрашивает ее наподобие чернил. Эта окись отделяется в таком размельченном состоянии, что несколько миллиграммов соли, распущенные в 3 унцах воды[37], дают при кипячении непрозрачную жидкость, совершенно черного цвета.

Двутрехлористый рутений с хлористым аммонием, $2N_2H_8Cl_2 + Ru_2Cl_6^{35}$, получается таким образом, как и предыдущая соль. К раствору окиси рутения в соляной кислоте прибавляют хлористый аммоний и выпаривают, или обработывают смесь металла и поваренной соли хлором, растворяют в воде, прибавляют немного азотной кислоты * и достаточное количество хлористого аммония и выпаривают. Полученные кристаллы собирают на фильтре и для отделения примеси поваренной соли промывают сперва густым раствором нашатыря, который потом вымывается спиртом.

---

* Прибавление свободной кислоты необходимо потому, что без этого раствор разлагается при выпаривании и отделяет черную окись.

Соль эта по внешнему виду совершенно подобна соли калия; форма кристаллов, цвет, растворимость, содержание [38] раствора при нагревании одинаковы. Она вовсе не растворяется в густом растворе хлористого аммония. Кристаллы этой соли, однако, несколько крупнее кристаллов соли калия и имеют значительный блеск. Под микроскопом они также представляются в различных формах, принадлежащих, повидимому, различным системам; бо́льшая часть их, однако, имеет вид квадратных таблиц или кубов различной величины от $^1/_{100}$ до $^1/_5$ линии в диаметре, потом прямоугольных октаэдров, ромбоэдров и ромбоэдрических призм.

По вычислению, соль эта должна содержать в себе 32,79% металла.

По опыту оказалось, что она содержит 32,25%, потому что 0,927 г хорошо высушенной соли дали при накаливании в струе водорода 0,298 г металла.

Двутреххлористый рутений с хлористым содием [39]. Соль эту не удавалось мне получить в чистом виде, потому что у меня не было достаточного количества металла для приготовления ее в более значительном количестве. При опытах в малом виде невозможно было выбрать чистых кристаллов этого соединения, и я очень сожалею об этом, потому что не мог сравнить эту соль с соответствующей солью родия, что было бы весьма важно для подтверждения сходства рутения с родием.

Я обработал хлором смесь 2 г рутения с 4 г поваренной соли, растворил массу в воде, прибавил несколько азотной кислоты и выпарил. При сгущении раствора образовались кристаллы, которые были отделены от жидкости с помощью фильтрования. Кристаллы были — поваренная соль, проникнутая раствором хлористого рутения. При выпаривании слитой жидкости образовались снова кристаллы нечистой поваренной соли. Наконец жидкость делалась весьма густой и в ней образовались темно-оранжевые кристаллы, которые, судя по форме, мне также показались поваренной солью, напитанною густым раствором хлористого рутения. При высушивании всей соляной массы

осталось бурое тело, которое содержалось [40] как смесь поваренной соли с хлористым рутением. Оно притягивало весьма скоро влагу из воздуха, сырело и делалось клейким. При продолжительном нагревании окрашивалось на поверхности зеленым и синим цветом и разлагалось при сильном нагревании, значительно вздуваясь. Оно растворяется в 95%-ном спирту при отделении желтой основной соли. Точно так же содержится [41] хлористый рутений; поэтому можно заключить, что хлористый рутений не соединяется с хлористым натрием в двойную соль. Хлористый барий содержится [41] к хлористому рутению точно так, как поваренная соль, и не образует кристаллического двойного соединения. Впрочем, этот вопрос могут решить только опыты со значительным количеством рутения.

V

АНАЛИЗ БЕДНЫХ ОСТАТКОВ

Открыв рутений, я желал знать, сколько его находится в остатках; при общих работах получилось его очень мало, именно не более двух золотников [42] нечистого, который по очищению дал только 6 г чистого металла. После того, как я узнал подробно свойства платиновых металлов, мне можно было придумать более легкие и простые способы разложения остатков. Основанием этих способов могли служить следующие качества платиновых металлов: 1) рутений, осмий и родий осаждаются из хлористых соединений с помощью буры в виде окисей и тем отделяются от иридия; 2) хлористый рутений легко разлагается от действия воды при нагревании и тем отделяется от иридия и прочих металлов; 3) родий, прокаленный с селитрой, не растворяется в кислотах и тем отделяется от рутения и железа; 4) рутений, прокаленный с селитрой, растворяется легко в воде и тем отделяется от прочих металлов.

Анализ остатков был произведен следующим образом:

10 г высушенных остатков были смешаны с равным по весу количеством поваренной соли и мелко истертая смесь три раза

подвергалась, при накаливании, действию хлора. Количество растворившихся после этой обработки в воде веществ,— ра́вно и улетучивавшегося осмия,— равняется 3,6675 г; следовательно, почти две трети платиновых остатков остались не растворенными. Для большей ясности мы разделим описание этого анализа на две статьи; первая будет содержать исследования тех веществ, которые от действия хлора сделались растворимыми в воде, а вторая — тех, которые не растворялись в этой жидкости.

А. Исследование веществ, растворившихся в воде

После каждой из трех обработок остатков хлором получается, при выщелачивании перегнанной водой, оранжево-бурый раствор. Слив все растворы вместе, прибавив значительное количество горячего раствора буры и подогрев, получим обильный бурый, хлопчатый осадок, который собирается на фильтре, тщательно промывается водою и высушивается. О составе профильтрованной жидкости мы скажем в конце этой статьи, а теперь обратимся к исследованию полученного осадка. Он состоит из борнокислой окиси железа, окисей рутения и родия и из малой части кремнезема и окиси хрома; его кладут вместе с пеплом сожженного фильтра в серебряный тигель и, прибавив значительное количество едкого кали и селитры, подвергают продолжительному действию краснокалильного жара. При выщелачивании сплавленной массы перегнанной водой получается оранжевый раствор рутениевокислого калия и нерастворимый бурый осадок. Раствор этот скоро мутится от разложения соли рутения и осаждения окиси этого металла; окись эту, впрочем, посредством смывания легко отделить от бурого осадка, потому что она гораздо легче его. От прибавления нескольких капель азотной кислоты оседает из раствора весь рутений в виде черной окиси. Полученную окись рутения собирают на фильтре, промывают, высушивают и вместе с пеплом сожженного фильтра восстанавливают водородом. Вес металла был

0,047 г. Протекшая при фильтровании жидкость окрашена слабым желтым цветом и содержит весьма незначительное количество хромокислого кали; ее смешивают вместе с другими жидкостями, содержащими хром. Бурый осадок, состоящий из окиси железа и родия, содержал еще рутений; он был настаиван соляной кислотой, которая растворила окись железа и рутения, оставив окись родия нерастворимой; последняя была собрана на фильтре, тщательно промыта водой, высушена и вместе с пеплом фильтра восстановлена водородом. Вес полученного металла был 0,160 г.

Этот родий был подвержен дальнейшему очищению: его смешивали с поваренной солью, обработывали хлором и получили массу, которая частью растворилась в воде розовым цветом, частью же осталась нерастворенной. Раствор этот не содержал ни железа, ни иридия, в нем было только немного рутения. Он давал с едким аммиаком, при кипячении, желтый осадок окиси родия с примесью аммиака. Нерастворенная часть нечистого родия, обработанного хлором, весила 0,085 г и представляла серовато-белый порошок. Этот остаток не растворялся ни в кислотах, ни в щелочах и, смешанный с поваренной солью еще раз и подвергнутый действию хлора, не делался растворимым. Наконец узнал я, что это вещество было смесь хлористого серебра с родием, потому что едкий аммиак извлек из него хлористое серебро и оставил черный порошок родия. Из раствора получено при осаждении соляной кислотой 0,065 г хлористого серебра. Следовательно, количество родия 0,095 г.

Примесь серебра произошла от прокаливания в серебряном тигле с едким кали, которое окисляет и растворяет малую часть серебра; эта окись отделяется при растворении прокаленной массы в воде и остается вместе с окисью железа и родия. Окись серебра превращается в хлористое серебро при обработывании соляной кислотой.

Солекислый раствор окиси железа и рутения, отделенный от окиси родия, был смешан с небольшим количеством хлористого потассия, выпарен почти досуха и выщелочен крепким

спиртом. Эта обработка производилась для отделения хлористого железа от нерастворимой в спирте двойной соли рутения. Спирт выщелачивал всю соль железа и оставил черно-бурые кристаллы соли рутения. При растворении их в весьма разведенной кислоте осталась малая часть кремнезема. Раствор соли рутения не содержал посторонних примесей и дал, после выпаривания досуха, восстановления и выщелачивания хлористого потассия, 0,066 г рутения.

Спиртовый раствор хлористого железа подвергали перегонке, остаток растворяли в воде с небольшим количеством кислоты и осаждали железо едким аммиаком. Полученная окись железа была собрана на фильтре, вымыта и после высушивания прокалена в платиновом тигле. Вес ее был 0,828 г. Бо́льшая часть этой окиси находилась в остатке, вероятно, в виде закиси, как составная часть ирита. Количество полученной окиси соответствует 0,743 г закиси.

Жидкость, слитая с окиси железа, давала со щавелевокислым аммиаком невесомое количество извести.

Так определен мною состав осадка, полученного из растворов платиновых металлов бурой. Разложение показывает, что при действии буры на раствор смеси этих металлов не осаждается ни малейшей части иридия, если только операция была произведена с надлежащей осторожностью и нагревание жидкости, при осаждении бурой, не продолжалось долго.

Жидкость, оставшаяся при отделении осадка, полученного от действия буры, окрашена буро-желтым цветом и при продолжительном нагревании, видимо, изменялась: сначала она обесцвечивается, потом мутится и дает наконец темносиний осадок окиси иридия, которая была собрана на фильтре, промыта водой, высушена, восстановлена водородом и выщелочена водой. Вес металла был 0,553 г. Профильтрованная с окиси иридия жидкость содержала еще много иридия и всю платину; она была выпарена в фарфоровой чашке, и полученная смесь хлористых металлов, поваренной соли и буры смешана с сухим углекислым натром и прокалена в платиновом тигле. Сплавленная

черная масса была выщелочена водой, причем остался черный порошок, состоящий из окиси иридия, платины и малого количества извести и магнезии. Сначала выщелачивали его соляной кислотой, которая извлекала известь и магнезию. Эти тела были определены из солянокислого раствора обыкновенным способом и получено 0,115 г углекислой извести и 0,045 г магнезии.

Потом нечистая окись иридия была настаиваема с царской водкой, которая растворила платину вместе с малым количеством иридия. Раствор был выпарен досуха и нагреваем в продолжение $^1/_4$ часа в песчаной бане до 200°С; потом вновь растворен в воде и раствор смешан с нашатырем. Нашатырная соль платины, отделяющаяся сначала, имела чистый лимонно-желтый цвет, а жидкость дала, при выпаривании досуха, красноватый остаток, показывающий на примесь иридия. Вся платиновая соль была прокалена и полученная губчатая платина снова растворена в царской водке, причем осталось несколько иридия нерастворенным, а в растворе находилась чистая платина, которая по восстановлении весила 0,250 г.

Оставшаяся затем окись иридия была восстановлена водородом и дала вместе с полученными прежде 0,553 г иридия всего 1,590 г металла.

Для очищения этого иридия от могущих находиться в нем примесей, его прокаливали в серебряном тигле с едким кали и селитрой, и обливали массу водой, которая окрашивалась темносиним слегка зеленоватым цветом, между тем как кристаллическое черное соединение окиси иридия с кали оставалось нерастворенным. Зеленоватый цвет раствора произошел от весьма малой примеси рутения, которая, однако, не могла быть определена количественно. Совершенно чистый иридий дает при подобной обработке раствор темноиндигового цвета. Иридий, восстановленный из соединения окиси кали, был потом прокален с кислым сернокислым кали в платиновом тигле и расплавленная масса выщелачена водой. Водный раствор был совершенно бесцветен и не содержал ни малейшего следа

металла. Следовательно, иридий не содержал родия и был, кроме весьма малой примеси рутения, совершенно чист.

Это исследование показывает, что с помощью буры весь родий был отделен из раствора платиновых металлов и что этот способ отделения не только весьма выгоден для добывания родия, но даже может быть употреблен для анализа, что мне прежде казалось невозможным. Правда, раствор чистого родия не осаждается совершенно бурой и малая часть металла остается всегда в растворе, но если в нем находится значительное количество другого металла, легко осаждаемого бурой, как, например железа, то родий осаждается совершенно.

Б. Исследование веществ, не растворившихся в воде после действия хлора

Вес остатка, не изменившегося от действия хлора, был 6,3375 г; смешав его с одним унцом[37] едкого кали и полуунцом селитры, подвергают в серебряном тигле продолжительному краснокалильному жару. Сплавленную массу выщелачивают перегнанной водой, причем остается нерастворенное бурое вещество, состоящее преимущественно из окиси железа; водный же раствор имеет желтый цвет и содержит в себе хромокислое кали. Окись железа собирают на фильтре, промывают водой, растворяют в соляной кислоте и выпаривают раствор досуха. Сухую массу обливают водой с небольшим количеством соляной кислоты и жидкость процеживают. На фильтре остается нечистая кремнистая кислота, а протекший раствор железа имеет оранжевый цвет, что доказывает примесь рутения. Для отделения этой примеси прибавляют несколько хлористого потассия и, выпарив досуха, выщелачивают крепким спиртом; тут остается нерастворенною черная кристаллическая смесь двойных солей хлористого иридия и рутения. Если разогреем раствор этих солей в чашке и прибавим к нему несколько капель едкого аммиака, то отделится окись рутения, а иридий

останется в растворе, который сливается вместе с другими растворами, содержащими в себе иридий.

Окись рутения дала при восстановлении 0,053 г металла. Всего получено 0,166 г рутения, который для очищения был еще раз прокален в серебряном тигле с селитрой и едким кали. Масса облита холодной перегнанной водой и оставлена в хорошо закупоренной склянке на несколько часов для осветления; когда оранжевый раствор отстоялся и нерастворенные желтые частицы осели на дно, тогда совершенно светлая жидкость слита с осадка, осадок промыт водой и посредством азотной кислоты из жидкости осаждена окись рутения, которая при восстановлении дала 0,115 г металла. При этом очищении терялась малая часть рутения, но я полагаю, что количество будет довольно близко к истине. По крайней мере, оно не больше настоящего количества рутения, находящегося в платиновых остатках.

Итак, эти остатки содержат в себе более 1% рутения, между тем как я получил только 0,13%. Этот неудачный результат произошел от того, что я при обработке не знал еще свойств рутения.

Спиртовый раствор хлористого железа подвергался для отделения спирта перегонке; остаток был растворен в кислой воде и осажден аммиаком; собранная на фильтре окись железа вымыта тщательно водой, прокипячена с густым раствором едкого кали, снова собрана на фильтре и хорошо промыта. После накаливания она весила 2,663 г.

Для совершенного очищения ее растворили в соляной кислоте, прибавили достаточное количество виннокаменной кислоты и едкого аммиака и обработали потом сернистым водородом, причем все железо осаждалось в виде сернистого железа. Жидкость, отделенная от остатка, была выпарена досуха, и сухой остаток накаливали в платиновом тигле при содействии азотной кислоты до тех пор, пока обугленное вещество не сделалось белым. Остаток этот, весом 0,102 г, состоял из глинозема с весьма малой примесью рутения; он не содержал ни циркона, ни титановой кислоты. Следовательно, количество окиси железа

было 2,561 г, но эта окись находилась в остатке, вероятно, в виде закиси, соединенной с окисью хрома; 2,561 г окиси соответствует 2,3 г закиси.

Раствор едкого кали, кипяченный с окисью железа, дал при осаждении нашатырем 0,245 г глинозема, который при дальнейшем исследовании не показал присутствия ни цирконовой, ни берилловой земли.

Жидкость, оставшаяся по отделении окиси железа, была обработана сперва щавелевокислым, потом фосфорнокислым аммиаком, дала 0,027 г углекислой извести и 0,065 г магнезии.

Обратимся теперь к раствору хромокислого кали; он был смешан с малым количеством азотной кислоты и нагрет, причем осело черно-бурое вещество, которое отделили, высушили и прокалили в платиновом тигле при содействии водорода. Оно весило 0,16 г и составляло весьма легкое рыхлое порошковатое вещество серого цвета с едва заметным металлическим блеском. Оно состояло большей частью из глинозема с малой примесью железа и рутения. Раствор хромокислого кали был смешан с соляной кислотой и спиртом, потом выпарен досуха и сухая масса растворена в воде, причем осталось весьма мало кремнезема и растворился хлористый хром. Раствор его был еще раз выпарен досуха и остаток вымыт спиртом, который растворил все, без остатка. Это служило доказательством тому, что в растворе хлористого хрома не находилось платиновых металлов. Раствор хлористого хрома был подвержен перегонке и из остатка окись хрома была осаждена аммиаком; после прокаливания она весила 2,881 г.

Полученное при различных операциях количество кремнезема равнялось 0,887 г. При дальнейшем исследовании оказалось, что она содержит малое количество иридия и титановой кислоты.

Осмий был определен из особого количества остатков; 10 г его, смешанные с 30 г селитры, подвергались в железной реторте сильному жару. Шейка реторты была снабжена газоотводной трубкой, погруженной в склянку с едким аммиаком, в котором

поглощались пары осмиевой кислоты. Прокаливание продолжалось 2 часа, потом, по охлаждении, была влита в реторту вода для растворения расплавленной массы. Раствор был влит в стеклянную реторту, смешан с достаточным количеством азотной кислоты и подвергнут перегонке. Перегнанная жидкость, содержащая в себе осмиевую и азотную кислоты, была смешана с едким аммиаком, насыщенным осмиевой кислотой при первом производстве, и в эту еще кислую жидкость впущен сернистый водород, осаждавший весь осмий в виде сернистого металла, который был собран на фильтре, тщательно промыт, высушен и взвешен. Количество его было 0,512 г, которые дали, при накаливании в стеклянной трубке, проводя через нее водород, 0,248 г металлического осмия.

Из оставшейся в растворе массы я определил количество рутения, не обратив внимания на прочие составные части, следующим образом: она была обработана соляной кислотой и полученный раствор процежен и выпарен досуха. Оставшаяся соляная масса настаивалась с крепким спиртом, который растворил хлористый хром и хлористое железо, между тем как остались нерастворимыми двойные соли иридия и рутения и кремнистая кислота. Смесь солей была растворена в воде, процежена и вскипячена с густым раствором буры, причем осаждалась окись рутения, а иридий остался в растворе. Собранная окись, потом восстановленная, дала 0,103 г металла *.

Итак, 10 г платиновых остатков содержат следующие тела:

Рутения	0,115	Вещества, растворенные в хлоре**
Родия	0,095	
Осмия	0,248	
Платины	0,250	
Иридия	1,591	
Закиси железа	0,743	
Извести	0,065	
Магнезии	0,045	

* При осаждении бурой или едким аммиаком остается малая часть рутения в растворе.

** Здесь находится менее 3,661 г потому именно, что кремнезем и

Окиси хрома	2,881	Вещества, растворенные после обработывания селитрой и едким кали
Закиси железа	2,300	
Глинозема	0,505	
Кремнезема с титановой кислотой	0,887	
Извести	0,015	
Магнезии	0,065	
	9,805 г	

В 100 частях находится:

Рутения	1,15
Родия	0,95
Осмия	2,48
Платины	2,50
Иридия	15,91
Закиси железа	7,43
Извести	0,65
Магнезии	0,45
Окиси хрома	28,81
Закиси железа	23,—
Глинозема	5,05
Кремнезема (с титановой кислотой)	8,87
Извести	0,15
Магнезии	0,65
	98,05
Потеря	1,95*

Анализ доказывает, что более половины, или около 52%, платиновых остатков состоит из хромистого железа и что они содержат около 15% кремнистых соединений, 33% осмистого иридия и ирита.

За неимением платиновых руд, я не мог узнать, находится ли рутений в платиновых зернах, в осмистом иридии, в ирите, или в особенных самородных зернышках.

окись хрома, полученные при разложении той части остатка, которая растворилась в хлоре, были прибавлены к хрому и кремнезему, полученным из нерастворенного остатка.

* Надобно заметить, что остаток, употребленный для анализа, не содержал в себе веществ, растворимых в воде.

Разложение это показывает также, что для получения всех платиновых металлов из остатков можно употреблять способ, означенный в анализе. Но этот способ очень труден для производства в большом виде и·требует, чтобы остатки были предварительно превращены в мельчайший порошок, и чтобы обработка хлором производилась по крайней мере 3 раза. Если же мы обработаем остатки селитрой, то получим, при более легкой работе, все количество рутения, иридия, платины и часть осмия, но не получим родия, для извлечения которого требуется всегда обработывание хлором.

Анализ дает нам также повод к простому и легкому способу разложения платиновой руды, которое до сих пор было очень трудно и весьма сложно.

Я предлагаю поэтому здесь следующий способ: платиновую руду растворяют, как обыкновенно, в царской водке, и выпаривают до значительной густоты, приливают воды, процеживают и выпаривают в фарфоровой чашке досуха, сухую массу подвергают около $^1/_2$ часа нагреванию до 180°С, растворяют в воде и прибавляют густой раствор хлористого аммония, которым осаждается платина в виде весьма чистой нашатырной соли. В растворе остаются, вместе с малым количеством платины, все прочие металлы. Этим способом отделяется бóльшая часть платины в чистом виде. К жидкости прибавляют раствор синеродистой ртути, которой осаждается палладий вместе с малым количеством меди, находящейся в руде. Оставшуюся затем жидкость выпаривают досуха и сухой остаток прокаливают для отделения ртути. Смесь металлов обработывают хлором, при содействии поваренной соли. Раствор этой массы обработывают по способу, который был описан при анализе бедных платиновых остатков под литерой А (стр. 67). При исследовании платиновых руд эта операция будет несколько проще, потому что в той части руды, которая в царской водке растворяется, не находится столь значительного числа различных тел, как в остатках.

Прибавление

Во время печатания этой статьи, получены были из Парижа американская платиновая руда и остатки этой руды; я поспешил приступить к исследованию этих веществ и помещаю здесь результаты моих анализов.

Остатки платиновой руды из Барбакоаса в Колумбии весьма походят наружным видом на остатки Гороблагодатской руды, представляя серый металлический порошок, состоящий большею частью из блесток и кристаллов осмистого иридия; в нем находится более этого тела и кварцовых зерен и менее хромистого железа, нежели в остатках Уральской руды. О присутствии в них рутения я узнал следующим образом: смесь остатков с поваренной солью была обработана хлором, и горячий раствор полученной массы был осажден бурой, черно-бурый осадок растворен в соляной кислоте, и раствор, для отделения избытка кислоты, выпарен и осажден сероводородом, который пропускался через него около $^1/_2$ часа; сцеженная с остатка жидкость имела характеристический голубой цвет, которым окрашивается хлористый рутений в прикосновении с сероводородом.

Анализ этого остатка был произведен по способу, означенному при разложении бедных остатков Уральской платиновой руды, но, кроме того, количество рутения было определено из 10 г остатка, причем не было обращено внимания на прочие составные части. Эти 10 г были смешаны с 15 г едкого кали, и 20 г селитры прокалены в серебряном тигле. После двухчасового действия жара расплавленная масса растворена в холодной перегнанной воде; прозрачная оранжевая жидкость слита посредством сифона с отсевшегося нерастворенного осадка. Этот раствор содержал в себе все те тела, которые я заметил в водяном растворе остатков Уральской руды, прокаленных с селитрой. Но в этот раз я заметил еще, что от действия селитры на осмий образуется, кроме осмиевокислого кали, еще значительное количество осмистокислого кали, которое частью раст-

воряется в воде, частью остается в нерастворенном остатке; от образования этого соединения происходит, что при накаливании с селитрой теряется через улетучивание очень мало осмия в виде осмиевой кислоты. Прибавляя к означенному раствору разведенную серную кислоту до уничтожения основной реакции, получим хлопчатый, черный осадок, состоящий из окиси осмия, рутения и иридия и содержащий в себе малое количество хромокислых солей этих окисей, также кремнезема, глинозема, следы титановой кислоты и неразложенного осмистокислого кали, присутствие которого узнается во время вымывания осадка тем, что фильтр окрашивается розовым цветом. Присутствие окиси осмия в осадке доказывает, что в жидкости, осажденной серной кислотой, находится осмистокислое кали, потому что только эта соль отделяет при действии кислот окись осмия, между тем как осмиевокислое кали не дает с кислотами никакого осадка.

Нерастворенная часть остатка, обработанная с селитрой, была еще 2 раза прокалена с едким кали и селитрой, выщелочена водой и раствор осажден серной кислотой. Все осадки промыты водой и растворены в соляной кислоте, раствор сокращен выпариванием, потом разбавлен водой и процежен. При этой операции отделился кремнезем в виде студенистой массы. Жидкость, содержащая хлористые соединения рутения, осмия, иридия, глинозема и хрома, смешанная с малым количеством нашатыря, была выпарена досуха, сухая масса выщелочена 75%-ным спиртом, в котором растворились хлористый хром и глинозем, а двойные соли платиновых металлов остались нерастворенными. Они были растворены в воде, прибавлено несколько капель едкого аммиака, и жидкость нагревалась до тех пор, пока образовался обильный черный осадок окиси рутения; его отделили посредством фильтрования от раствора солей иридия и осмия. Эти последние не разлагаются при кипячении их растворов.

Окись рутения была восстановлена в платиновом тигле при накаливании в струе водорода и дала 0,157 г металлического

рутения, следовательно 1,57%. Он был совершенно чист и не содержал в себе ни иридия, ни осмия.

Другие 10 г остатков были исследованы по способу, описанному в статье о разложении бедных остатков, причем должно заметить, что посредством обработки хлором можно было растворить не более 5,262 г.

100 частей остатков Барбакоаской руды содержат в себе следующие тела:

Рутения	1,22	Вещества, растворимые в хлоре
Осмия	4,50	
Платины	2,30	
Иридия	31,00	
Родия	0,85	
Закиси железа	6,12	
Окиси хрома	1,25	
Меди	0,17	
Кремнезема	2,75	
Глинозема	0,35	
Извести	0,90	
Магнезии	0,44	
Рутения	0,35	Вещества, растворенные после прокаливания с едким кали и селитрой
Иридия	0,80	
Осмия	0,30	
Закиси железа	17,99	
Окиси хрома	6,98	
Кремнезема с титановой кислотой	13,20	
Извести	0,60	
Магнезии	0,90	
Глинозема	4,98	
	97,95	
Потеря	2,05	
	100,00	

Анализ Барбакоаской платиновой руды

Главная цель этого анализа состояла в том, чтобы узнать, содержит ли та часть руды, которая растворима в царской водке, рутений или нет; при этом я мог проверить предложенный

мною способ разложения, который был применен только с малым изменением.

Для точнейшего определения количества тех веществ, которых находится очень мало в этой руде, я брал для анализа 15 г * ее и обработывал царской водкой в реторте с приемником. Нагревание продолжалось до тех пор, пока в реторте осталась густая жидкость, и кислота почти вся, вместе с осмиевой кислотой, перешла в приемник. Раствор руды в реторте был облит перегнанной водой, слит с нерастворенных частиц и процежен. На нерастворенный остаток налита была жидкость из приемника и перегонка повторена еще раз, причем последние частицы руды растворились, за исключением осмистого иридия и кремнистых минералов, которые весили 0,66 г. Это значительное количество остатка (4,4%) побудило меня обработать его еще раз царской водкой, но из него ничего более не растворилось. Другой анализ дал 0,720 г нерастворимого остатка.

Перешедшая при растворении руды жидкость содержала в себе весь осмий в виде осмиевой кислоты; она была смешана с таким количеством едкого кали, которое оставляло еще свободную кислую реакцию, и потом насыщена сероводородом; осевший при этом сернистый осмий дал при продолжительном и сильном накаливании в струе водорода 0,144 г осмия.

Раствор платиновой руды был выпарен досуха, и сухой остаток, в продолжение $^1/_2$ часа, подвержен действию жара до 180° С в песчаной бане; потом растворен в перегнанной воде и процежен. При этом осталось весьма мало черного порошка (а), происшедшего из хлористого родия и иридия. Мелко растертая синеродистая ртуть образовала в растворе зеленовато-желтый осадок синеродистого палладия с синеродистой медью **.

---

* Я брал руду как она есть, не отбирая платиновых зерен, потому что для практики необходимо знать, сколько находится чистой платины именно в этой руде, а не в каком-либо роде зерен.

** Жидкость, из которой осаждался палладий, была совершенно нейтральна, как уже из способа добывания видно, но тем не менее осаждалась медь вместе с палладием. Этот факт совершенно противоположен

Осадок был собран на цедилке, тщательно вымыт водою, высушен и прокален в платиновом тигле вместе с пеплом сожженного фильтра. Для окисления угля синерода прокаленные металлы были смочены несколько раз азотною кислотою и снова прокалены. Наконец металлы были восстановлены при содействии водорода, они весили 0,216 г.

Для отделения палладия от меди смесь металлов была растворена в царской водке и выпарена с небольшим количеством хлористого аммония досуха, сухая масса выщелочена спиртом, который растворил соль меди, оставляя соль палладия нерастворенной. Эта соль дала при накаливании в струе водорода 0,140 г палладия.

Раствор соли меди, выпаренный досуха и прокаленный в струе водорода, дал 0,076 г меди.

Жидкость (б), отделенная от нечистого синеродистого палладия, была смешана с достаточным количеством густого раствора хлористого аммония, которым осаждалась бо́льшая часть платины из раствора, в виде весьма чистой платино-нашатырной соли лимонно-желтого цвета. Она была собрана на взвешенном фильтре, хорошо промыта раствором хлористого аммония до тех пор, пока протекла бесцветная жидкость, потом хорошо высушена и взвешена; количество ее 27,204 г; 3,405 г этой соли дали при весьма осторожном накаливании 1,486 г чистой платины. Следовательно, из 15 г платиновой руды получено 11,87 г металла — равно 79,13% .

Выгоды этого простого способа отделения платины от прочих примесей очевидны как для технического производства, так и для анализа.

По отделении палладия и платины в жидкости (б) остаются все прочие составные части платиновой руды с малым количеством платины вместе с веществами, прибавленными при анализе; но все эти летучие тела легко могут быть отделены от

выводам г-на Озанна, который утверждает, что медь не осаждается с палладием, если только жидкость нейтральна (Poggendorff's Annalen, B. LXIV, 1845, S. 200).

составных частей руды. Это обстоятельство облегчает весьма дальнейший ход анализа. Жидкость была смешана с небольшим количеством азотной кислоты для превращения хлористых солей родия и иридия в высшие хлористые соединения, а потом выпарена почти досуха, причем остались черно-бурые двойные соли упомянутых двух металлов, которые почти не растворимы в густом растворе хлористого аммония. Соляная масса была собрана на фильтре и тщательно промыта раствором упомянутой соли; на фильтре осталась смесь двойных солей родия, иридия и платины, которую означим буквой (в), протекшая же жидкость (б) содержала, большей частью, хлористое железо и хлористую медь вместе с хлористой ртутью. Едкий аммиак дает в этой жидкости светложелтый осадок, состоящий из окиси железа и ртутной соли (mercurius precipitatus albus). Этот осадок был промыт водой и потом прокален в платиновом тигле, причем ртутная соль разлагалась и металл улетел, а окись железа осталась. Она весила 1,745 г, имела вид совершенно чистой окиси железа; но я подозревал в ней малую примесь родия и потому подверг ее дальнейшему исследованию. При растворении ее в соляной кислоте осталось почти невесомое количество родия, но зато в растворе также немного этой окиси. Раствор был смешан с небольшим количеством хлористого аммония, выпарен досуха, и сухой остаток выщелочен крепким спиртом, к которому была прибавлена соляная кислота для растворения основного хлористого железа, могущего образоваться при высушивании соляной массы. Спирт растворил все хлористое железо и оставил двойную соль родия, которая при накаливании дала 0,033 г родия. После вычитания этого количества из количества полученной окиси железа остается 1,712 г окиси железа. Это отвечает 1,187 г железа, или 7,91 %.

Слитая с окиси железа зеленовато-желтая жидкость (б) была выпарена досуха, и сухая соль понемногу бросаема в раскаленный платиновый тигель, для отделения хлористого аммония, и затем сильно прокалена. Остаток имел вид черного порошка и весил 0,195 г.

Его настаивали азотной кислотой, которая растворила медь и оставила нерастворимую часть (г). Раствор азотнокислой окиси меди дал, после выпаривания и каления остатка, 0,020 г окиси меди, соответствующей 0,016 г металлической меди.

Смесь солей (в), черный порошок (а) и металлический остаток (г) были вместе подвержены особенной обработке, которая составляет вторую часть анализа, назначенного для определения количества родия, иридия и рутения. Смесь этих веществ была прокалена и потом настаивалась царской водкой, которая растворила часть платины и малую часть иридия и родия. Раствор нечистой платины был обработан точно так же, как и прежний, и полученная чистая нашатырная соль дала 0,204 г металлической платины. Оставшаяся затем жидкость была выпарена досуха, сухая соль прокалена и металлический остаток смешан вместе с веществом, нерастворенным в царской водке. Эта смесь была прокалена в серебряном тигле с едким кали и селитрой и выщелочена перегнанной водой. Раствор имел синий цвет от иридиевокислого кали. Это обстоятельство показывает, что в той части платиновой руды, которая в царской водке растворяется, или вовсе не находится рутения, или он встречается в таком малом количестве, что присутствие его трудно открыть.

Не растворимая в воде часть прокаленной с селитрой массы была обработана соляной кислотой, которая растворила остальную часть иридия и оставила смесь окиси родия, платины и хлористого серебра. Этот раствор был прибавлен к раствору иридиевокислого кали, выпарен досуха, сухая соль прокалена в струе водорода и выщелочена водою. Оставшийся иридий весил 0,148 г; он был обработан царской водкой, которая извлекала только едва заметное количество платины.

Смесь окисей родия и платины с хлористым серебром была промыта едким аммиаком, для отделения хлористого серебра, потом смешана с поваренной солью и подвержена действию хлора в жару. Полученная масса была растворена в воде,

раствор выпарен при слабом нагревании досуха и сухая соль выщелочена крепким спиртом, который растворил платиновую соль, оставив соль родия. Но спиртовый раствор содержал еще несколько соли родия, он был выпарен еще раз, с прибавлением царской водки для уничтожения этильного соединения платины, и сухая соль второй раз выщелочена спиртом. Спиртовый раствор имел теперь цвет раствора чистой хлористой платины и дал 0,08 г платины.

Полученная соль родия была прокалена в струе водорода, оставшаяся масса выщелочена водой и нерастворенный металл, после прокаливания в струе водорода, взвешен; его было 0,264 г.

По этому анализу в 100 частях Барбакоаской платиновой руды содержится:

Платины	81,02
Родия	1,98
Иридия	0,98
Осмия	0,95
Палладия	0,93
Железа	7,91
Меди	0,61
Извести	Слабые признаки
Остатка, состоящего из осмистого иридия, кремнистых минералов и хромистого железа	4,40
	98,78
Потеря	1,22
	100,00

Другой анализ дал весьма сходные с первым результаты.

Между анализами Барбакоаской платиновой руды, произведенными г. Берцелиусом и мною, оказывается значительная разность. Это могло зависеть от того, что г. Берцелиус выбирал из своей руды кусочки чистой платины для анализа, а я брал неочищенную руду в таком виде, как она встречается в торговле;

я имел техническую цель узнать, сколько получается чистой платины из руды. Этим объясняется, что я получил более нерастворимого остатка, более железа и менее платины и других платиновых металлов. Но этим не объясняется разность в количестве родия. Разница эта не зависит от ошибки в анализе, потому что я употребил всевозможное старание для верного определения родия и в двух анализах получил одинаковые результаты. Потом все металлы, полученные при анализе, были исследованы в отношении их чистоты. Родий был совершенно чист, он растворился, хотя трудно, в расплавленном кислом сернокислом кали, образуя массу, которая в горячем состоянии имела темнорозовый цвет, при охлаждении — желтый. При этих опытах я убедился в том, как труден этот способ растворения родия, потому что я обработывал малое количество этого металла 4 раза со значительным количеством кислого сернокислого кали в стеклянной трубке, при краснокалильном жаре, и едва мог растворить его. Притом этот способ имеет еще то неудобство, что при малом жаре весьма мало растворяется, при сильном — растворенный металл восстанавливается. Расплавленная масса растворяется в горячей воде желтым золотистым цветом и дает с едким кали и другими основаниями светложелтый осадок, водную окись родия (во всех химических сочинениях упоминается, что этот осадок имеет или бурый цвет окиси железа, или зеленовато-серый; этот цвет, несвойственный чистой водной окиси родия, зависит от примесей иридия и рутения).

Другая реакция на чистоту родия бывает следующая: обработывают металл с расплавленным едким кали и селитрой при сильном жаре и обливают водой; если вода не окрашивается, то родий чист; примесь рутения дает оранжевый раствор, примесь иридия — синий.

Для объяснения разности количества родия, по анализам г. Берцелиуса и моим, можно предполагать, что платиновая руда одного и того же прииска может быть различна в отношении состава, так, например, г. Берцелиус не нашел иридия в той части

Гороблагодатской руды, которая в царской водке растворяется, между тем как я нашел в ней значительную примесь этого металла. Доказательством здесь предлагаю результаты анализа Гороблагодатской руды.

В 100 частях находится:

Платины	85,97
Родия	0,96
Палладия	0,75
Осмия	0,54
Иридия	0,98
Железа	6,54
Меди	0,86
Извести	0,42
Остатка	1,68
	98,70
Потеря	1,30

В этой руде также не найдено рутения.

Я предлагаю здесь еще весьма простой способ, с помощью которого при обработке платиновой руды в большом виде можно получить, как посторонние продукты, все прочие платиновые металлы, находящиеся в этой руде.

Для добывания этих посторонних металлов наиболее выгодны платиновые руды Гороблагодатских и Барбакоаских приисков, потому что они заключают в себе более родия, нежели прочие, и этот весьма редкий металл в химическом отношении любопытнее других, потому что он менее исследован.

Способ этот состоит в следующем: платиновую руду растворяют, как обыкновенно, в царской водке, выпаривают раствор досуха и нагревают около $^1/_2$ часа при 180—200° C. Потом растворяют сухую массу в воде и процеживают. К жидкости прибавляют достаточное количество густого раствора хлористого аммония, причем отделяется чистая нашатырная соль платины, с которой, после отстаивания, сливают зеленовато-желтый маточный рассол, содержащий в себе все прочие металлы руды с малой примесью платины и несколько железа и меди. Эту

жидкость выпаривают в фарфоровых чашках, прибавив немного азотной кислоты; кислота окрашивает вскоре раствор красно-бурым цветом от превращения низших хлористых соединений металлов в высшие; вместе с тем отделяется черный кристаллический осадок — двойная соль двухлористого иридия с хлористым аммонием, с малой примесью двойной же соли платины. После охлаждения и отстаивания сливают жидкость с кристаллического осадка, промывают кристаллы малым количеством холодной воды и прибавляют эту воду к выпаренной жидкости. Эта подвергается еще несколько раз выпариванию и отделению образующегося черного кристаллического осадка до тех пор, пока его более не образуется и вместо него начинает осаждаться красно-бурая кристаллическая соль. Теперь выпаривают жидкость до значительной густоты, до перемены красного цвета раствора в желтый цвет и процеживают жидкость еще горячую. На фильтре остаются двойные соли родия и палладия, а протекшая жидкость содержит в себе хлористое железо и хлористую медь. Соль, находящаяся на фильтре, промывается густым раствором нашатыря.

Содержание маточного рассола платиновой руды делится таким образом на три части: во-первых, на черный кристаллический осадок, отделяющийся при начале выпаривания и состоящий, большей частью, из двойной соли иридия с малой примесью платиновой соли; во-вторых, на красно-бурый осадок, полученный при конце выпаривания, который состоит из двойных солей родия и палладия, и, в-третьих, на жидкость, содержащую в себе хлористое железо и хлористую медь с малой примесью хлористых соединений родия и палладия.

Из смеси солей иридия и платины отделяют металлы обыкновенным способом: ее прокаливают и потом настаивают оставшийся металлический порошок царской водкой, которая растворяет платину и оставляет иридий.

Смесь солей родия и палладия обработывают таким же образом, с той однако разницей, что смесь металлов сперва

настаивают соляной кислотой, для отделения меди и железа, могущих находиться в малом количестве, а потом царской водкой, которая извлекает палладий, оставляя родий нерастворимым. Раствор палладия содержит в себе немного родия, от которого он очищается тем, что к нему прибавляют углекислый натр, выпаривают досуха и сухой остаток прокаливают, потом выщелачивают прокаленную массу водой и извлекают палладий настаиванием со слабой царской водкой, причем остается примесь родия.

Жидкость, содержащая преимущественно хлористое железо, заключает в себе еще малое количество родия и палладия, которые могут быть отделены осаждением через железо.

Этот способ основывается, как видно, на различной растворимости в воде двойных солей платиновых металлов. Соли родия и палладия очень легко растворяются и потому труднее кристаллизуются, между тем как соли платины и иридия трудно растворимы. Способ этот очень прост и так мало требуется издержек, что он может быть предпочитаем всем способам, доныне предложенным. Этим способом из раствора Гороблагодатской руды, из которого палладий предварительно был осажден синеродистой ртутью, я получил однажды совершенно чистую соль родия ($2N_2H_8Cl_2 + Rh_2Cl_6$)[43], которая растворялась малиновым цветом и давала, осажденная основаниями, чистую окись родия светложелтого цвета.

Анализ осмистого иридия

Не находя в чистой платиновой руде, растворимой в царской водке, рутения, я приступил к исследованию чистого осмистого иридия, который был получен посредством промывания значительного количества платиновых остатков и тщательного промывания совершенно чистых блестков кристаллических кусочков осмистого иридия. Относительный вес этого вещества был равен 18,106. При первых качественных опытах я нашел

в нем рутений в таком значительном количестве, что осмистый иридий может служить лучшим материалом для получения рутения при весьма простой, несложной работе.

Главное неудобство при анализе этого тела зависит от трудности превратить его в порошок. Осмистый иридий, исследованный мною, был так тверд и так мало хрупок, что я с трудом мог его растирать толчением и растиранием в стальной ступке в крупноватый порошок, причем весьма много железа примешивалось к осмистому иридию. Это железо было отделено с помощью настаивания с соляной кислотой до совершенного истощения.

Для превращения его в более мелкий порошок я поступал следующим образом: 10,565 г осмистого иридия накаливались около часа, в выдутом в стеклянной трубке шарике в струе хлора. При этом отделилось несколько хлористого осмия, который собирался в приемнике с раствором едкого кали. Осмистый иридий потом был высыпан в агатовую ступку и осторожно растерт, без всякой потери. Потом его пересыпали опять в трубку и отделяли соединенный с ним хлор при накаливании в струе водорода и обработывали еще раз хлором, высыпали и растирали. При повторении этой операции 4 раза, осмистый иридий может быть растерт в весьма мелкий порошок, в котором едва заметны мелкие металлические блестки.

Этим способом можно было бы анализировать осмистый иридий, если бы производство не требовало весьма много времени и большой осторожности, потому что при каждом накаливании с хлором отделяется не более 1% осмия и чем далее продолжается операция, тем менее отделяется его. Поэтому я приступил к другому способу разложения: остальная часть осмистого иридия была смешана с равным количеством поваренной соли и прокалена в фарфоровой трубке в струе хлора, причем отделяющийся однохлористый осмий и осмиевая кислота были собраны в трех Вульфовых приемниках, соединенных между собой и с фарфоровой трубкой. Приемники содержали в себе слабый раствор едкого кали. Прокаленная масса была выщелочена

перегнанною водой * и нерастворенный металлический остаток обработан еще 2 раза хлором. Наконец осталось нерастворенных 2 г более крупных частиц осмистого иридия, которые не были более обработываемы.

Раствор осмистого иридия был нагрет несколько минут с густым раствором борнокислого натра, причем образовался черный хлопчатый осадок, состоящий из окисей осмия, рутения и родия. Разложение разделяется теперь на три части: на анализ осадка (А), на анализ жидкости (Б), обработанной борнокислым натром, и на исследование жидкостей (В), содержащих осмий и полученных перегонкою.

А) *Анализ осадка.* Он был собран на фильтре, вымыт тщательно водой и подвержен перегонке в реторте с азотной кислотой. При этом перешла осмиевая кислота, и в реторте остались азотнокислые окиси рутения и родия. Оставшаяся в реторте жидкость была выпарена досуха и сухая соль прокалена 2 раза в серебряном тигле с достаточным количеством едкого кали и селитры и потом выщелочена перегнанной водой, которая извлекла значительное количество рутениевокислого кали. Оранжевый раствор этого соединения был смешан с малым количеством разведенной серной кислоты, причем образовался обильный осадок черной окиси рутения. Этот осадок был промыт водой, высушен и сухая окись прокалена в струе водорода. Теперь остался чистый рутений в виде мелких кусочков с металлическим блеском; количество его было 0,419 г.

* При этом растворении оказывается весьма любопытное явление: сначала протекает через фильтр красно-бурая жидкость двухлористых соединений иридия, осмия, родия и рутения, потом, когда уже эти соли извлечены совершенно водой, следует синий раствор более труднорастворимой соли. Эта синяя жидкость принимает вскоре затем фиолетовый и наконец розовый цвет, разлагается при нагревании и дает осадок — черную закись рутения. Раствор этот состоит, вероятно, из однохлористых соединений осмия и рутения, потому что при разложении нагреванием отделяется закись осмия и рутения и жидкость издает запах осмиевой кислоты.

Вода оставила, после растворения с селитрой прокаленной массы, нерастворимый черный осадок — окись родия с малой примесью окисей рутения и серебра (из тигля). Этот порошок настаивали слабой соляной кислотой, которая растворила окись рутения и оставила хлористое серебро и окись родия. Раствор окиси рутения дал, после выпаривания досуха и прокаливания сухого остатка в струе водорода, 0,082 г рутения. Всего получено рутения 0,501 г. Смесь окиси родия с хлористым серебром вымывалась едким аммиаком, причем растворилось хлористое серебро. Оставшаяся окись родия была восстановлена и взвешена; полученный металл весил 0,130 г.

Б) *Исследование жидкости, обработанной борнокислым натром.* Она была смешана с достаточным количеством азотной кислоты и перегнана почти досуха. Оставшаяся в реторте густая жидкость была смешана с водой и осаждена густым раствором хлористого аммония, образовавшийся черный кристаллический осадок собран на фильтре и вымыт раствором хлористого аммония. Этот осадок дал при накаливании 5,112 г нечистого иридия. Оставшаяся затем жидкость была выпарена досуха, сухая соль смешана с углекислым натром, накалена и выщелочена водой, которая оставила 0,575 г нечистой окиси иридия. Каждая часть полученного иридия была обработана особо, потому что первая могла содержать в себе примесь платины, последняя — примесь не осажденных бурой родия и рутения.

Первая несколько дней настаивалась в тепле слабой царской водкой, и из полученного раствора осаждена чистая нашатырная соль по способу, описанному уже несколько раз. Соль эта дала при накаливании 0,864 г чистой платины. Оставшийся иридий весил 4,248 г.

Последняя часть нечистого иридия настаивалась соляной кислотой, которая извлекала весьма мало окиси меди, всего 0,006 г.

Иридий был потом нагрет с царской водкой, причем растворилось также весьма мало платины с примесью иридия, обоих тел не было более как 0,01 г, оставшийся иридий весил 0,566 г.

Весь иридий был смешан с малым количеством едкого кали и селитры и прокален в серебряном тигле, масса облита водой. Водяной раствор не имел цвета рутениевокислого кали; следовательно, иридий не содержал более рутения, но в нем была малая примесь осмия, который находился в жидкости в виде осмиевокислого кали. Из этой жидкости получалась осмиевая кислота с помощью перегонки с азотной кислотой.

Прокаленный иридий был потом выщелочен соляной кислотой, причем растворилась окись иридия, но самая большая часть ее осталась нерастворенной. Эта часть была смешана с поваренной солью и слабо прокалена в струе хлора. Растворенная масса была выпарена почти досуха и остальная соль выщелочена крепким спиртом. При этом все растворилось, и поэтому в ней не было родия. Весь иридий весил 4,731 г.

В) *Определение осмия из всех жидкостей, полученных перегонкой.* Жидкости эти были смешаны вместе и подвергнуты еще раз перегонке, чтобы отделить осмиевую кислоту от избытка других кислот,— она переходит прежде, нежели азотная и соляная кислоты. Эта перегонка необходима, потому что из жидкостей, в которых находится много свободных кислот, осмий не может быть осажден совершенно ни аммиаком при нагревании, ни сернистым водородом, даже и в том случае, когда свободную кислоту насытят предварительно основаниями. Чем более находится солей в жидкости, тем труднее разлагается осмиевая кислота и осаждается упомянутыми реагентами. При перегонке теряется малая часть осмия, но потеря эта не бывает так значительна, как та, которая происходит от несовершенного осаждения при избытке кислот и солей.

Раствор осмиевой кислоты был осажден сернистым водородом и образовавшийся черно-бурый осадок сернистого осмия высушен и взвешен; его было 3,923 г; 1,2 г сернистого осмия дали при продолжительном накаливании в струе водорода 0,675 г металлического осмия; следовательно, всего осмия было 2,205 г.

Из 10,565 г осмистого иридия растворены 8,565 г, которые разложились за исключением нерастворенных 2 г остатка.

В этих 8,565 г осмистого иридия находились следующие вещества:

Осмия	2,205 г
Иридия	4,731 »
Рутения	0,501 »
Платины	0,864 »
Родия	0,130 »
Слабые признаки палладия, железа и меди	
Потеря	0,134 г

В 100 частях:

Осмия	25,74
Иридия	55,24
Рутения	5,85
Платины	10,08
Родия	1,51
Слабые признаки палладия, меди и железа	
Потеря	1,58

Итак, по этому разложению, рутений есть составная часть осмистого иридия и был найден в платиновых остатках или потому, что эти остатки содержат в себе всегда более или менее осмистого иридия, или потому, что между блестками и зернами осмистого иридия могут находиться зерна самородного рутения, которые, по значительному удельному весу, могли бы быть вымываемы из платиновых остатков вместе с осмистым иридием. К этой мысли побуждает разность руды осмистого иридия в отношении формы и цвета. Одна часть этой руды состояла из весьма блестящих таблиц, другая из зерен с серебристым блеском, третья из ноздреватых, более тусклых зерен, четвертая из желтовато-серых металлических частиц.

Чтобы решить этот вопрос, я выбрал из моего осмистого иридия самые большие, блестящие таблицы, в которых находилось несколько шестисторонних листочков, и подвергнул их качественному анализу, причем оказалось, что действительно осмистый иридий содержит в себе значительное количество рутения. Этот факт не подлежит никакому сомнению.

Присутствие рутения в осмистом иридии весьма важно для добывания этого любопытного металла в более значительном количестве, потому что осмистый иридий содержит его довольно много, и из этого минерала легко получить его в чистом состоянии, без трудного и сложного производства.

Одно только неудобство, как я уже упомянул, состоит в трудности превратить осмистый иридий в мелкий порошок. Способ размельчения, означенный при анализе, не может быть применен к производству в большом виде, и потому я предлагаю здесь следующий способ, который мне показался удобным. Осмистый иридий подвергается в тигле продолжительному белокалильному жару и потом выбрасывается из тигля в холодную воду; его растирают в крупноватый порошок в чугунной ступке и подвергают вторичному накаливанию и мгновенному охлаждению. Теперь он легко превращается в мелкий порошок, к которому примешиваются частицы чугуна от ступки. Эта примесь может быть отделена слабой соляной кислотой или серной; впрочем, примесь эта не производит никакого неудобства при добывании чистого рутения.

Одну часть этого порошка смешивают с двумя частями селитры, прибавляют одну часть едкого кали и расплавляют в белокалильном жару, в большом железном тигле *. Расплавленную массу выливают в чугунные или железные чашки, превращают охлажденную массу в крупный порошок и обливают холодной перегнанной водой, которая растворяет рутение-

* Это накаливание может быть произведено также весьма удобно в железных цилиндрических сосудах, в которых продают ртуть.

вокислое и осмистокислое кали, окрашиваясь темнооранжевым цветом. Порошок выщелачивается свежей водой до тех пор, пока эта последняя более не окрашивается. Растворы вливают в большие склянки и оставляют их закупоренными для осветления часа на 4 в покое; потом светлую жидкость сливают с осадка с помощью сифона в другие склянки и прибавляют понемногу разведенную серную кислоту до тех пор, пока основная реакция жидкости не уничтожится, закупоривают склянки и оставляют стоять несколько дней. Теперь на дне сосуда собирается черный осадок, и на нем находится светлая жидкость, содержащая в себе много свободной осмиевой кислоты. Ее сливают посредством сифона и подвергают перегонке, причем получается раствор чистой осмиевой кислоты, из которой легко можно получить осмистокислое кали в кристаллах, если прибавить избыток едкого кали, немного спирта и потом выпарить. Осадок собирают на фильтрах, промывают водой, обливают азотной кислотой и подвергают перегонке. Он состоит из окиси рутения и осмия и иногда содержит малую примесь иридия. При перегонке переходит осмий в виде осмиевой кислоты, а в реторте остается окись рутения с азотной кислотой. Она вынимается из реторты, высушивается и прокаливается. Из этой окиси приготовляют металл таким образом: кладут ее в большую фарфоровую трубку и накаливают в струе водорода.

Для добывания чистого рутения без примеси иридия обрабатывают окись рутения, полученную вышеупомянутым способом, еще раз с едким кали и селитрой, растворяют в воде, осаждают серной кислотой и полученную черную окись рутения собирают на фильтре, вымывают и высушивают. При высушивании окись сжимается и, совершенно высушенная, представляет тяжелые твердые кусочки черно-бурого цвета с восковым блеском. При восстановлении этой окиси в фарфоровой трубке, в струе водорода, остается металл в виде блестящих кусочков светлосерого цвета.

При работах с осмистым иридием надо остерегаться паров осмиевой кислоты. Это весьма летучее вещество принадлежит

к самым вредным телам и действует преимущественно на легкие и глаза, производя сильные воспаления. Я много терпел от нее. Товарищ мой, г. профессор Брауэль [44], производит ряд опытов над действием осмиевой кислюты и осмистокислого кали на животных и в скором времени сообщит свои наблюдения ученому свету.

Для предостережения от паров осмиевой кислоты, при работах в большом виде, необходимо производить расплавление осмистого иридия в особенно на то устроенной печи, в которой все пары уносятся в трубу. При выливании расплавленной, раскаленной массы надо привязать ко рту мокрую губку. При растворении расплавленной массы в воде отделяется немного осмиевой кислоты, но при осаждении жидкости серной кислотой большое количество ее делается свободным; поэтому надобно производить осаждение в больших склянках, которые закупориваются вскоре после прибавления кислоты.

VI

О НОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

В этой статье я предлагаю химикам различные любопытные свойства и соединения некоторых платиновых металлов, замеченные мною при продолжительных работах над этими телами; я уже прежде, в первой моей статье о платиновых остатках (Bulletin de la classe physico-mathématique de l'Academie des sciences de St. Petersbourg, T. III, № 3) сообщил некоторые сведения об этом предмете, но теперь желаю пополнить прежние выводы.

Разыскания над платиновыми металлами, однако, так много требуют времени, что я не могу еще предложить полного химического обзора этой замечательной группы металлов; но начинаю только с отдельных исследований, предпринятых мною для объяснения многих необыкновенных реакций, которые при моей работе обнаружились случайно, и наиболее возбудили мое любопытство.

Об иридии

Более всего я занимался исследованиями над этим металлом, потому что имел его в значительном количестве и при начале моих работ уже заметил некоторые любопытные свойства и соединения этого замечательного тела, которые еще неизвестны и весьма заслуживают внимания химиков.

Г. Берцелиус в классической статье о платиновых металлах * весьма справедливо замечает, что сведения, которые мы доныне имеем о химическом содержании иридия и прочих платиновых металлов, очень недостаточны и что его работа представляет только главные черты химической истории этих трудноисследуемых тел.

Если мы займемся химическими работами над иридием со вниманием, то на каждом шагу встретим явления, для объяснения которых нынешнее учение об иридии не имеет ответа; мы находимся будто бы в стране чужой и даже выводы знаменитого Берцелиуса не будут нам путеводительными.

Здесь я предлагаю ученому свету мои наблюдения об этом предмете, но с некоторою робостью, потому что они в некоторых отношениях не сходствуют с наблюдениями г. Берцелиуса, которого авторитет признается всеми химиками; я сначала сам сомневался в справедливости моих результатов, имея в виду работу великого химика. Это заставило меня повторять мои опыты весьма часто и с большею отчетливостью; но, получая всегда одинаковые результаты, я убедился наконец в справедливости моих наблюдений.

Разность в результатах г. Берцелиуса с моими зависит, без сомнения, большею частью от того, что г. Берцелиус работал с иридием, содержащим в себе примесь рутения, тогда еще неизвестного.

Для лучшего обозрения моих фактов необходимо предварительно сказать несколько слов о главных соединениях иридия,

* Poggendorff's Annalen, Bd. XIII, S. 533.

установленных преимущественно г. Берцелиусом. Этот химик описывает четыре степени охлорения и их двойные соли, именно:

1. *Однохлористый иридий* $IrCl_2$. Это соединение получается при действии хлора на измельченный иридий в жару. Тело это имеет вид порошка оливково-зеленого цвета; оно не растворяется ни в воде, ни в кислотах.

Я повторял опыты г. Берцелиуса и получал также это соединение, которое добывается весьма легко следующим образом: металлический иридий, полученный при восстановлении различных соединений иридия водородом, растирают в мельчайший порошок и кладут в шарик, выдутый в середине стеклянной трубки, пропускают через нее водород и нагревают спиртовой лампой. Потом, вскоре за тем, пропускают сухой хлор и нагревают несколько сильнее до тех пор, пока металл не превратится в зеленовато-серый порошок. Если мы обработываем 3 или 4 г иридия за один раз, то должны пропускать хлор около полчаса и несколько раз повертывать трубку, чтоб частицы порошка хорошо перемешались. Иридий, через который пропущен водород, гораздо лучше поглощает хлор, нежели такой, который не был обработан водородом.

Однохлористый иридий представляет зеленовато-серый порошок, весьма пристает к предметам, к которым он прикасается, на ощупь жирноват и не легко смешивается с водой, подобно жирным веществам. Он не растворяется ни в воде, ни в кислотах и очень трудно разлагается основаниями. При кипячении с густым раствором едкого кали очень немного его разлагается и растворяется в жидкости, но самое большое количество остается без разложения. Я не мог получить, как г. Берцелиус, этим способом чистую черную закись иридия.

Анализы этого соединения дали следующие результаты:

I. 3,311 г иридия поглощали . . . . 1,2 г хлора
II. 1,860 » » » . . . . 0,67 » »
III. 1,880 г однохлористого иридия дали при восстановлении водородом . . . . 0,870 г иридия
0,310 г хлора

Эти числа соответствуют составу $IrCl_2$.

Хотя описанное исследование однохлористого иридия одинаково с выводами г. Берцелиуса, но я все еще не совершенно убежден в том, что это соединение действительно есть чистый однохлористый иридий. Мне показалось, при частом приготовлении этого вещества, вероятным, что оно может состоять из металлического иридия и из двутрехлористого иридия ($Ir + Ir_2Cl_6$), и это мнение подтверждается еще следующими фактами:

1) Хлор, действуя в жару на металлический иридий, по моим наблюдениям, не насыщает совершенно иридия и редко производит одинаковое хлористое соединение. Действие хлора оказывается более всего на поверхности частиц иридия, и он не проникает внутрь и не соединяется равным образом со всем количеством металла. Это можно видеть при действии хлора на смесь мельчайшего порошка иридия с поваренной солью, тут не делается растворимым все количество металла, но $^1/_4$ или $^1/_3$ часть его остается нерастворенной.

2) Зеленовато-серый цвет соединения совершенно одинаков с цветом двутрехлористого иридия, между тем как цвет однохлористого иридия, полученного другим путем, вовсе другой.

3) При обработывании иридия хлором продолжительное время, около 2 или 3 часов, поглощается более хлора, нежели сколько нужно для составления однохлористого иридия. При этом не видно ни образования двухлористого иридия, ни изменения в цвете. Соединение имеет все еще зеленовато-серый цвет, но содержит в себе часто на 100 частей металла от 40 до 45 частей хлора. Однохлористый иридий должен иметь на 100 частей металла не более, как 35,86 частей хлора.

4) Приведу здесь еще следующий опыт: 1,736 г мелко истертого иридия были обработаны около 2 часов при нагревании спиртовой лампой с двойным протоком воздуха высушенным хлором. По окончании опыта поглощено было хлора 0,750 г и все весило 2,486 г, после того соединение было еще раз

подвергнуто действию хлора около часа. Теперь все весило 2,516 г, и соединение содержало на 100 частей металла 44,9 частей хлора.

Я смешивал потом 1,040 г этого оливково-зеленого соединения с равным количеством поваренной соли и подвергнул эту смесь в стеклянной трубке действию хлора, при таком точно жаре, при котором было получено зеленое соединение. При обливании массы, обработанной хлором, водой остались нерастворенными 0,090 г черного порошка металлического иридия. Этот опыт, мне кажется, доказывает прямо, что в зеленом соединении находился металлический иридий, и потому однохлористый иридий Берцелиуса не может быть признан за одинаковое соединение.

2. *Двутреххлористый иридий* Ir_2Cl_6 и двойные соли его описываются г. Берцелиусом как некристаллические соединения, темнобурого цвета, со значительной окрашивающей силой; но все описанные свойства, мне кажется, убеждают в том, что эти соединения не были чистыми, а содержали в себе примесь рутения, от которого и произошли некоторые необходимые его свойства.

Я получал двойную соль двутреххлористого иридия другим путем, как г. Берцелиус, в кристаллическом виде, всегда с одинаковым составом. Но эта соль не имела ни малейшего сходства с солью Берцелиуса и имела другой состав; она была окрашена слабым оливково-зеленым цветом и легко растворялась в воде, окрашивая жидкость весьма слабо зеленовато-желтым цветом *.

3. *Двухлористый иридий* $IrCl_4$ *и двойные соли.* Это есть главное соединение иридия, преимущественно двойная соль (KCl_2+IrCl_4)[45], из состава которой и определен вес атома иридия. В отношении состава и свойств этих соединений результаты г. Берцелиуса и мои совершенно одинаковы. Двойная соль $(KCl_2 + IrCl_4)$ дала при анализе следующие результаты:

* Эта соль подробно описана далее.

I	II
1,674 г соли дали 0,481 г хлора	1,892 г соли дали 0,540 г хлора
0,674 г иридия	0,763 г иридия
0,519 г хлористого калия	0,592 г хлористого калия

В 100 частях по опыту:	По вычислению:
40,25 иридия	40,44 иридия
28,75 хлора	28,99 хлора
31,00 хлористого калия	30,57 хлористого калия

4. *Трехлористый иридий* $IrCl_6$ и двойная соль $3KCl_2 + IrCl_6^{45}$. Г. Берцелиус описывает под этим названием соль иридия особенного содержания, которое заставило его сначала сомневаться в том, что оно — соединение иридия; но найдя, что это тело не состояло из родия, с солями которого оно имело необыкновенное сходство, г. Берцелиус причислил его к соединениям иридия.

Соображая все то, что мне известно о свойствах рутения, мне делается весьма вероятным, что это тело было не что другое, как нечистая соль рутения, именно: $2KCl_2 + Ru_2Cl_6^{45}$, которая содержала в себе избыток хлористого потассия. Доказательством тому может служить следующее: г. Берцелиус не мог получить этого тела из чистого, но только из осмистого иридия; это вещество содержит, как я показал, значительное количество рутения, который находится вместе с растворенным иридием в массе, полученной по способу Берцелиуса при накаливании осмистого иридия с селитрой, обливании сплава царской водкой и выпаривании досуха. Выщелачивая эту массу постепенно с малым количеством воды, сперва растворяют хлористый потассий (в густом растворе которого двойные соли платиновых металлов очень трудно растворяются), потом должна раствориться соль рутения, как более растворимая, наконец выщелачивается двойная соль двухлористого иридия. Это самое случилось при опытах г. Берцелиуса; более растворимую соль он собрал особо и получил ее из раствора в кристаллах, анализи-

ровал и описал под названием двойной соли трехлористого иридия. Соображая найденный состав соли, легко можем себе представить, что соль рутения, содержащая в себе небольшой избыток хлористого потассия, могла дать такие результаты. какие получил г. Берцелиус, потому что двойной атом рутения незначительно различается по весу от одного атома иридия. Одно только остается сомнение: соль Берцелиуса имела цвет солей родия и дала с основаниями желто-бурый осадок, между тем как соль рутения имеет красновато-оранжевый цвет и осаждается основаниями черным цветом. Но в ответ на то могу сказать, что при продолжительном обработывании раствора соли рутения азотной кислотой она принимает иногда также розовый цвет и в таком состоянии дает, при осаждении щелочами, желто-бурый осадок, весьма похожий на нечистую окись родия. Я повторял нарочно опыты г. Берцелиуса; обработывая по его наставлению осмистый иридий, я получил действительно нечистую соль рутения, которая дала, при осаждении углекислым натром, желто-бурый осадок, но не имела чистого розового цвета солей родия, а изжелто-красный. Присовокупляю наконец и то, что при накаливании чистого иридия селитрой и при обработывании этой массы по способу Берцелиуса, для получения трехлористого иридия, я никогда не мог получить эту соль, но всегда образовалась двойная соль двухлористого иридия.

Г. Берцелиус описывает также четыре степени окисления:

1) *Иридистая закись* (Iridiumoxydul) IrO. Она была получаема из однохлористого иридия с помощью едкого кали, имела черный цвет и очень мало растворилась в соляной кислоте. Г. Берцелиус не определил состав ее анализом.

2) *Иридовая закись* (Iridiumsesquioxydul) Ir_2O_3. Это соединение почитается доныне главной степенью окисления иридия, которая легче прочих образуется, именно при накаливании иридия с селитрой и едкими щелочами, при настаивании двойной соли двухлористого иридия раствором углекислого натра и нагревании, при слабом накаливании этой соли с углекислым натром или кали. Состав этой окиси был определен особенным

способом, который, однако, не может дать удовлетворительных результатов.

По моим опытам, эта степень окисления очень трудно получается в чистом состоянии, и я еще не нашел верного способа получить эту окись в чистом виде; всегда рождается сомнение, что полученный продукт может быть смесью металлического иридия с окисью IrO_2.

Что касается до образования этой закиси при накаливании металла с селитрой, то я могу доказать ошибочность этого мнения; я всегда получал иридистую окись IrO_2, и, кроме того, еще соединение окисленного иридия с кали, растворимое в воде темносиним цветом кубовой краски. Это соединение может быть раствором окиси IrO_2 в избытке кали, или основное иридиевокислое кали, в котором находится соединение иридия IrO_3. Впрочем, общее содержание металлов к селитре при накаливании противоречит предположению, что иридий окисляется селитрой до средней степени окисления, между тем как прочие металлы превращаются ею в высшие, — в металлические кислоты.

3) *Иридовая окись* IrO_3 (Iridiumsesquioxyd), вероятно, не что другое, как нечистая окись рутения Ru_2O_3.

4) *Синяя окись иридия*, которая получается при выпаривании раствора двухлористого иридия с кали и аммиаком, была принята г. Берцелиусом как соединение иридистой с иридовой закисью ($IrO + Ir_2O_3$). По моим исследованиям, эта степень окисления есть *иридистая окись* (Iridiumoxyd) IrO_2, соответствующая двухлористому иридию, самое важное и самое постоянное соединение иридия с кислородом, которое легче всех прочих окисей получается и всегда образуется, если мы продолжительно выпариваем раствор двухлористого иридия и его двойные соли с каким-либо основанием.

Следующие исследования служат доказательством вышесказанного.

Действие оснований, преимущественно едкого кали, на соли двухлористого и однохлористого иридия

Действие щелочей на двухлористый иридий очень мало исследовано, и мы не имеем верного понятия об этом предмете. Г. Берцелиус говорит, что окись иридия IrO_2, которая при действии оснований на двухлористый иридий должна образоваться, растворяется в них и потому не отделяется из жидкости. Если это справедливо, то должно происходить то же самое, что оказывается при разложении других металлических солей, которых окиси растворяются в основаниях: сперва при малом количестве щелочи отделяется окись металла, при избытке щелочи растворяется осажденная окись. Этого, однако, не оказывается при действии едкого кали или другой щелочи на раствор двухлористого иридия, тут вовсе не увидим осаждения окиси.

Явления при разложении солей двухлористого иридия едким кали бывают различны, смотря по густоте раствора и по различию температуры.

Я употреблял для моих опытов более всего раствор двойной соли двухлористого иридия (KCl_2IrCl_4)[45] потому, что это соединение точно так содержится[46], как чистый двухлористый иридий и гораздо легче получается в чистом состоянии, нежели одинаковая соль.

Если мы прибавим к разжиженному раствору этой соли едкое кали, натр, аммиак, известковую воду, раствор буры и т. д., то вовсе не произойдет осадка*; темнобурая жидкость, однако, скоро почти обесцвечивается и примет слабый оттенок зеленовато-желтого цвета. Подвергая эту жидкость продолжительному выпариванию, увидим, что она окрашивается темносиним цветом и в ней оседает окись такого же цвета, количество которой увеличивается по мере выпаривания. Этот осадок имеет

* Разжиженный раствор двухлористого иридия, при смешении с основаниями, образует, правда весьма малый, бурый осадок, как г. Розе[47] означает в своем руководстве аналитической химии, но это служит полным доказательством, что иридий содержал в себе рутений.

состав IrO_2 и представляет окись, соответствующую двухлористому иридию, которая была уже замечена прежде многими химиками и признана Берцелиусом, как я уже помянул, за смесь двух низших окисей. Но она имеет действительно состав, мною определенный, что и доказывается следующими фактами.

Эта окись растворяется, хотя медленно, в соляной кислоте сперва темносиним, потом зеленым и наконец красно-бурым цветом (отчего происходит перемена цвета, объяснить я еще не могу) двухлористого иридия. Прибавив теперь к жидкости густой раствор хлористого аммония, получим обильный черно-бурый кристаллический осадок двойной соли хлористого аммония с двухлористым иридием ($N_2H_8Cl_2 + IrCl_4$)[45], и жидкость почти обесцвечивается. Красно-бурый раствор синей окиси в соляной кислоте в других отношениях точно так содержится[48], как раствор двухлористого иридия: основания обесцвечивают эту жидкость и потом, при выпаривании, отделяется опять синяя окись.

Лучшим доказательством состава служит анализ, который был произведен точно так, как анализ окиси рутения. При нагревании окиси спиртовой лампой в струе углекислоты она вдруг сильно раскалится на несколько минут, потом перестанет калиться, даже при весьма сильном нагревании. Здесь переходит окись иридия в другой изомерный [53] нерастворимый вид. Это свойство показывают и другие окиси платиновых металлов, именно окись рутения. Окись иридия содержит в себе всегда от 4 до 6 % кали или того основания, которым она осаждалась.

Высушенная при 100° С окись представляет водную окись $IrO_2 + aq_2$. Количество воды, конечно, несколько более, как нужно для формулы; надобно напомнить, что окись содержит в себе примесь кали. Высушенная при 200° С представляет безводную окись, которая гораздо труднее растворяется в кислотах, нежели водная окись. Довольно замечательно, что безводная окись имеет более кислорода, нежели водная, как будто бы она поглотила при сильном нагревании несколько кислорода. Это весьма вероятно по нижеследующим фактам. Итак, мы

теперь не имеем никакого сомнения, что синяя окись иридия есть IrO_2.

Здесь следуют анализы этой окиси:

I.	1,609 г окиси дали	0,240 г воды	Высушенная при 100°C
		0,174 г кислорода	
		1,120 г иридия	
		0,075 г кали	
II.	1,504 г	0,232 г воды	
		0,162 г кислорода	
		1,110 г иридия	
		0,070 г кали	
III.	1,404 г	0,223 г воды	
		0,150 г кислорода	
		0,962 г иридия	
		0,069 г кали	
IV.	1,614 г	0,030 г воды	Высушенная при 200°C
		0,222 г кислорода	
		1,264 г иридия	
		0,078 г кали	
V.	2,099 г	0,034 г воды	
		0,278 г кислорода	
		1,683 г иридия	
		0,104 г кали	
VI.	1,236 г	0,021 г воды	
		0,176 г кислорода	
		0,984 г иридия	
		0,046 г кали	

Если мы берем насыщенный горячий раствор соли иридия (1 часть растворяется в 20 частях кипяченой воды) и кладем в него кусочек едкого кали, то вскоре, при растворении кали, жидкость примет оливково-зеленый цвет и из нее отделяется малая часть синей окиси, весьма яркого цвета берлинской лазури. Цвет жидкости совершенно сходен с цветом двутрехлористого иридия и здесь, как и во многих других случаях, оказы-

вается, что основания как будто превращают высшие хлористые соединения платиновых металлов в низшие. Но, выпаривая жидкость продолжительное время, получим опять синюю окись иридия IrO_2, и это, по первому взгляду, противоречит упомянутому предположению.

Если нагревать оливковую жидкость несколько минут, причем она почти обесцвечивается и переходит в желтоватую жидкость, и потом прибавить осторожно по каплям малое количество какой-либо кислоты, то происходит значительный серовато-белый осадок *, который, однако, вскоре окрашивается сперва голубым, потом синим цветом. Этот осадок есть также IrO_2. Если же мы прибавим более кислоты, нежели сколько нужно для насыщения свободного кали, то вовсе не образуется осадка, и жидкость получает цвет раствора двухлористого иридия.

При обливании сухой, мелко истертой соли $KCl_2 + IrCl_4$[45] густым раствором едкого кали и продолжительном смешении при обыкновенной температуре, вся соль превращается в весьма мелкие призматические кристаллы светлооливково-зеленого цвета — в двойную соль двутрехлористого иридия; малая часть соли растворяется в растворе едкого кали. Эта соль не разлагается при обыкновенной температуре щелочами, легко растворяется в воде зеленоватым цветом, но несколько труднее в воде, содержащей другие соли в растворе. Если мы прибавляем к раствору этой соли едкое кали, то не происходит ни осадка, ни изменения в цвете, но при продолжительном нагревании жидкость сперва обесцвечивается, и наконец осаждается синяя окись иридия IrO_2.

Для объяснения этого замечательного факта я сделал следующий опыт: в измерительную стеклянную трубку, наполненную ртутью и опрокинутую в чашке с ртутью, был впущен сперва определенный объем кислорода, потом раствор двойной

* Получение этого белого осадка весьма трудно и редко удается опыт; обыкновенно получаем голубой или даже синий осадок; это зависит от времени нагревания и степени жара.

соли двутрехлористого иридия и наконец кусочек едкого кали. Вскоре началось поглощение кислорода, и жидкость окрашивалась на поверхности, где она прикасалась к кислороду фиолетово-синим цветом. По мере поглощения кислорода образовалась синяя окись иридия, которая наконец окрашивала всю жидкость темносиним цветом. Поглощение происходило при обыкновенной температуре медленно: в продолжение 24 часов было главное поглощение, именно 12 см, потом, в продолжение целой недели, было поглощено не более 4 см. Нагреванием поглощение весьма ускоряется.

Вышеописанные реакции едкого кали на растворы двухлористого иридия заключают в себе все данные для установления теорий действия щелочей на эту соль и для объяснения нескольких фактов, доселе нерешенных.

Итак, едкое кали и другие основания превращают двухлористый иридий в двутрехлористые соединения без замещения отделенного хлора кислородом. Это действие происходит точно так, как действие щелочей на чистый хлор: с одной стороны образуется хлористый металл щелочи, с другой хлорноватокислая или хлористокислая щелочь. Образовавшийся двутрехлористый иридий производит с хлористым калием весьма постоянное соединение, которое не разлагается при обыкновенной температуре основаниями, но при возвышенной подлежит разложению; это оказывается обесцвечиванием жидкости, окись (Ir_2O_3) отделяется, но вместе с тем растворяется в избытке щелочи. Прибавляем потом малое количество какой-либо кислоты, щелочь ею насыщается, и водная окись иридия осаждается в виде сероватo-белого осадка, но эта окись вскоре окисляется выше и переходит в синюю окись, оттого, что кислоты также разлагают хлористые кислоты, образующиеся при начале действия щелочей, и кислород и хлор их окисляют иридовую закись (Ir_2O_3), превращая ее в синюю окись (IrO_2).

При выпаривании раствора двутрехлористого иридия, смешанного с щелочами, происходит также отделение синей окиси иридия; в этом случае превращается иридовая закись

в синюю окись преимущественно от поглощения кислорода из воздуха.

Этими фактами объясняются и другие явления, именно следующие: синяя окись, получаемая обыкновенным способом, содержит часто несколько менее 16 частей кислорода на 100 частей металла; в таком случае она не успела еще поглотить достаточного количества кислорода и содержит малую примесь Ir_2O_3. Этим также объясняется, почему раствор нечистой платины, содержащей иридий, обработанной по способу Дёберейнера, известью дает при осаждении нашатырем чистую нашатырную соль платины *. Двухлористый иридий раствора превращается при этом известью в двутрехлористый иридий, который не осаждается нашатырем, образуя с нею легко растворимую двойную соль. Двухлористая платина, напротив, не превращается при обыкновенной температуре щелочами в однохлористую платину; но если мы нагреваем некоторое время раствор двухлористой платины с едким натром или бурою, то жидкость примет цвет однохлористой платины, так что здесь, вероятно, происходит подобное отделение хлора, как при действии щелочей на двухлористый иридий. По сходству, которое платиновые металлы оказывают [49] в химических свойствах, можно с большей вероятностью предполагать, что они все более или менее, подобно иридию, содержатся к щелочам. Рутений только осаждается, без восстановления из двутрехлористого рутения в виде окиси, но этот металл имеет, с другой стороны, то сходство

* Следующий опыт может доказать справедливость этого мнения. Раствор платиновой руды в царской водке был смешан с густым раствором хлористого аммония. При этом происходит кристаллический осадок красновато-желтого цвета сурика — нашатырная соль платины, смешанная с солью иридия.

Другая часть раствора нечистой платины была смешана с раствором едкого натра до щелочной реакции жидкости, потом процежена для отделения осажденной окиси железа, и наконец был прибавлен раствор нашатыря; теперь происходит желтый осадок чистой нашатырной соли платины.

с иридием, что закись его (RuO), отделённая из однохлористого рутения, поглощает также кислород из воздуха и превращается в окись (Ru_2O_3).

В первой статье о платиновых остатках упомянул я о действии едкого кали на густой раствор иридия, обработанного хлором и поваренной солью; я получил тогда светлокрасный осадок и почитал его за основное соединение хлористого иридия с закисью или окисью иридия; но при повторении этого опыта узнал я ныне, что иридий, употребленный тогда, не был чистым и потому полученный осадок содержал различные тела. По этой самой причине анализы, тогда произведенные, не дали никакого удовлетворительного результата. Вместе с этим осадком получил я тогда зеленую жидкость, которая при смешении с крепким спиртом дала зеленовато-белый осадок. Этот осадок, в то время не исследованный, оказался теперь двойной солью двутрехлористого иридия с хлористым потассием ($3KCl_2 + Ir_2Cl_6$),[50] которая будет описана далее.

Раствор совершенно чистого двухлористого иридия с хлористым натром дает при действии едкого кали сперва вишнево-красный осадок двойной соли двухлористого иридия с хлористым потассием. Но этот осадок весьма скоро растворяется и вся жидкость окрашивается цветом двутрехлористого иридия; от прибавления крепкого спирта происходит отделение зеленовато-белого осадка двойной соли двутрехлористого иридия.

Однохлористый иридий Берцелиуса, $IrCl_2$, полученный действием хлора на разгоряченный металл, содержится[51] следующим образом к раствору едкого кали: при обливании этого соединения густым раствором едкого кали не происходит заметного действия, но при кипячении малая часть соли разлагается и отделенная закись растворяется в избытке кали, поглощает кислород и окрашивает жидкость синим цветом: я выпаривал эту жидкость над неразложенным однохлористым иридием около 12 часов, прибавляя воды по мере выпаривания, но самая большая часть соли осталась без разложения. Наконец

жидкость была выпариваема досуха и сухая масса несколько нагреваема. При этом произошло значительное разложение и вся масса окрашивалась черно-синим цветом. Обливая ее водой, получил я густой раствор темносинего цвета и еще значительную часть неразложенного однохлористого иридия, смешанного с малым количеством окиси иридия. Синяя жидкость была отделена с помощью процеживания от неразложенной части соли; она имела густой фиолетово-синий цвет и состояла из окиси иридия (IrO_2), растворенного в избытке едкого кали. При насыщении кали серной кислотой образовался обильный осадок синей окиси иридия. Эта окись легко растворилась в соляной кислоте синим цветом, приняла при продолжительном нагревании зеленый и, наконец, красно-бурый цвет двухлористого иридия; от прибавления хлористого потассия образовался черный кристаллический осадок — двойная соль ($KCl_2 + IrCl_6$), и здесь произошло превращение закиси в окись от действия кислорода воздуха.

Вышеозначенные факты показывают, что мокрым путем весьма трудно получить иридистую и иридовую закись в чистом виде, потому что они поглощают кислород и превращаются в высшие степени окисления. Для получения этих различных окисей я испытал следующий способ сухим путем.

Для добывания иридистой закиси IrO я употреблял закисную соль, полученную через восстановление двухлористого иридия с помощью сернистой кислоты (эта соль будет описана далее), смешал ее с углекислым натром и нагревал в платиновом тигле, пропуская струю углекислоты. Нагревание производилось одинаковой [52] спиртовой лампой, не было сильное и не простиралось до слабого каления дна сосуда. Только малое количество соли было обработано за раз, до тех пор, пока смесь приняла черно-серый цвет. Потом порошок был облит водой, промыт на фильтре горячей водой и высушен при 200° C. Я не употреблял нарочно однохлористого иридия Берцелиуса для добывания закиси, потому что в его составе сомневался.

Полученная закись имела черный цвет и почти не растворялась в кислотах.

Анализы ее дали следующее:

I. 0,817 г	. . . .	0,737 г иридия
		0,060 г кислорода
		0,020 г кали
II. 0,867 г	. . . .	0,780 г иридия
		0,065 г кислорода
		0,022 г кали

В 100 частях по опыту:	По вычислению:
92,48 иридия	92,51 иридия
7,52 кислорода	7,49 кислорода

Иридовая закись Ir_2O_3 была приготовлена из двойной соли $3KCl_2 + Ir_2Cl_6$ точно таким же образом, как иридистая закись; она представляла черный в кислотах не растворимый порошок.

При анализе оказалось следующее:

I. 1,560 г	. . . .	1,339 г иридия
		0,165 г кислорода
		0,056 г кали
II. 1,480 г	. . . .	1,272 г иридия
		0,157 г кислорода
		0,051 г кали

В 100 частях во опыту:	По вычислению:
89,03 иридия	89,15 иридия
10,97 кислорода	10,85 кислорода

Если мы нагреваем смесь закисной соли иридия с углекислым натром на воздухе, то получим окись, содержащую в себе от 12 до 13 % кислорода *.

---

* Я должен здесь заметить, что анализы окисей платиновых металлов, полученных мокрым путем, вообще весьма затруднительны от примеси оснований в этих окисях и от других их свойств. Я пропускал через высушенную окись, находящуюся в шарике, выдутом на средине стеклянной трубки, сперва углекислоту, нагревал окись одинаковой[52] спиртовой лампой и собирал отделяющуюся при этом воду в приемнике с хлористым

Действие сернистой кислоты на двойную соль иридия (KCl_2+IrCl_4)[45]

Одна часть мелко истертой двойной соли была облита, в узкой цилиндрической склянке, восьмью частями перегнанной воды и через эту смесь был долго пропускаем промытый водою газ сернистой кислоты, которая получалась из смеси

кальцием. Нагретая окись вдруг сама собой калилась сильно и отделила всю воду и вместе с тем часть своего кислорода, потом перестала калиться. Такое явление показывают все окиси платиновых металлов, полученных мокрым путем; они переходят из одного в другое изомерное состояние[53], в котором они уже не растворяются в кислотах. Взвешивая при конце опыта приемник хлористого кальция, получим количество отделенной воды, и при определении веса трубки с окисью узнаем, сколько теряла окись по весу. Эта потеря всегда несколько более, нежели количество полученной воды, и разница между этими двумя числами означает количество кислорода, отделенного при накаливании от окиси. Но окись теряла более кислорода, нежели эта разница показывает, потому что одна часть кали, находящегося в химическом соединении с окисью, делается свободной от восстановления одной части окиси, поглощает углекислоту и увеличивает вес окиси. Количество поглощенной углекислоты, однако, весьма мало, на 1 г окиси не более 5 мг. Я бы мог устранить это неудобство, употребляя вместо углекислоты азот, но добывание этого газа в таком большом количестве, как для меня нужно было, весьма затруднило бы работу. После накаливания окиси в струе углекислоты, она была восстановлена водородом и потеря окиси по весу означала количество кислорода. Здесь мы получим опять менее кислорода, нежели окись содержит, потому что часть образовавшейся воды остается соединенной с кали или натром, находящимися в окиси. Но эту часть воды можно вычислить из количества полученного основания. Две эти ошибки в анализах дают потерю 1% кислорода. При восстановлении окисей иридия водородом нельзя определить кислород из полученного веса воды, собранной в приемнике хлористого кальция, потому что восстановление этой окиси начинается прежде, нежели весь атмосферный воздух снаряда вытеснен водородом, и восстановленный металл способствует тому, что кислород воз духа соединяется с водородом, и таким образом увеличивает количество воды. При таких опытах получал я всегда более кислорода, нежели окись могла содержать его по составу.

При приготовлении окисей иридия сухим путем получаются изомерные[53] виды этих окисей, не растворимые в кислотах. которые при разгоряче-

угольного порошка с сернистой кислотой при нагревании. Соль иридия растворялась в воде по мере действия сернистой кислоты и образовала жидкость, которая имела дихроизм. При отражении света цвет.ее был зеленый, при прохождении — красный. Наконец. почти все растворилось, осталось весьма мало розового порошка, состоящего из двойных солей хлористой платины, хлористого осмия и иридия. Примесь этих металлов оказывается [54] хорошо этим способом, который вместе с тем служит лучшим средством очистить иридий от упомянутых примесей. Только этим способом узнается малая примесь платины в иридии.

Двухлористый иридий превращается при этом частью в двутрехлористое, частью в однохлористое соединение; это последнее разлагается сернистой кислотой при нагревании на закись иридия и на свободную солянную кислоту, между тем как сернистая кислота соединяется с закисью, образуя сернистокислую закись иридия, которая соединяется с хлористым потассием и производит двойную соль особенного содержания. Если выпарить эту жидкость, то образуются кристаллы различных солей, которые невозможно отделить друг от друга; но если к раствору обработанной сернистой кислотой соли иридия прежде выпаривания прибавить густой раствор углекислого кали, то осаждается почти вся соль двутрехлористого иридия, соединенного с хлористым потассием в виде двойной соли. Эта соль представляет весьма мелкие, микроскопические кристаллы, формы авгитов, совершенно прозрачных, с алмазным блеском, оливково-зеленого цвета. Она легко растворяется в воде,

---

нии в струе углекислоты не калятся. Эти окиси могут быть очищаемы от примесей оснований с помощью настаивания с кислотами. Замечу еще и то, что при добывании окисей иридия этим путем нельзя ручаться за верность состава, вычисленного из анализов, потому что при разгорячении солей иридия с основаниями те части смеси, которые ближе к стенкам тигля, гораздо более жарки, нежели прочие, и в тех частях может произойти частное.восстановление окиси, между тем как части, менее нагретые, могут окисляться выше.

со слабым зеленым цветом, но трудно растворима в спирте и в растворе различных солей. Эта соль совершенно одинакова с той, которую я получил при растирании соли $KCl_2 + IrCl_4$ с раствором едкого кали. Кристаллы содержат шесть атомов кристаллической воды, которая при малом только нагревании отделяется, соль теряет блеск и превращается в порошок зеленовато-белого цвета.

Высушенная при 150°С соль имеет следующий состав: $3KCl_2 + Ir_2Cl_6$. Кристаллическая соль: $3KCl_2 + Ir_2Cl_6 + aq_6$[55].

Анализ этой соли был произведен следующим образом: она была подвергнута в стеклянной трубке действию водорода при нагревании спиртовой лампой. Потеря при этом означила количество хлора, соединенного с иридием; оставшаяся в трубке масса была выщелочена водой, которая растворила хлористый потассий и оставила металлический иридий. Для более верного определения количества хлора часть соли была прокалена с углекислым натром, масса выщелочена водой и хлор отделен из жидкости, после насыщения ее азотной кислотой, с помощью азотнокислого серебра.

Результаты анализов солей различных приготовлений были следующие:

			В 100 частях
I. 2,364 г соли дали	0,475 г хлора		40,39 хлора
	0,878 г иридия		37,14 иридия
	1,010 г хлористого калия	0,530 K 0,480 Cl	22,33 калия
II. 1,123 г	0,225 г хлора		40,24 хлора
	0,420 г иридия		37,40 иридия
	0,478 г хлористого калия	0,251 K 0,227 Cl	22,35 калия
III. 1,205 г	0,239 г хлора		40,25 хлора
	0,449 г иридия		37,25 иридия
	0,517 г хлористого калия	0,271 K 0,246 Cl	22,48 калия

Определение хлора

1,083 г соли дали 1,773 г хлористого серебра — равно 0,437 г хлора — 40,35 % хлора

Определение воды

1,192 г соли, высушенной при обыкновенной температуре, теряли при 200°C 0,114 г воды, а 1,288 г теряли 0,124 г воды. Следовательно, 100 частей соли содержат 9,45 ч. кристаллической воды. Формула $3KCl_2 + Ir_2Cl_6$ требует по вычислению в 100 частях:

37,35	иридия
22,25	калия
40,40	хлора
100,00	

Раствор этой соли дает с азотнокислой окисью серебра серовато-белый осадок двойного соединения следующего состава: $3AgCl_2 + Ir_2Cl_6$ [56]. Анализ этой соли следует далее.

Едкие щелочи при обыкновенной температуре не производят осадка в растворе соли $3KCl_2 + Ir_2Cl_6$, но при продолжительном выпаривании происходит серовато-белая мутность и наконец образуется синяя окись (IrO_2). Это действие происходит от того, что иридовая закись (Ir_2O_3) поглощает кислород, как прежде уже было доказано, из воздуха и превращается в синюю окись. Это подтверждается содержанием самой окиси и анализом.

Окись эта растворяется в соляной кислоте, образуя красно-бурый раствор, в котором нашатырь производит черный кристаллический осадок соли ($N_2H_8Cl_2 + IrCl_4$)[45].

		В 100 частях
I. 1,040 г окиси, высушенной при обыкновенной температуре, дали:	0,204 г воды 0,104 г кислорода 0,682 г иридия 0,050 г кали	86,77 иридия 13,23 кислорода
II. 1,026 г окиси дали	0,211 г воды 0,102 г кислорода 0,672 г иридия 0,045 г кали	86,82 иридия 13,18 кислорода

III. 1,217 г	0,239 г воды	86,71 иридия
	0,122 г кислорода	13,29 кислорода
	0,796 г иридия	
	0,060 г кали	

Формула IrO_2
требует по вычислению: 86,15 иридия
13,85 кислорода

Эта двойная соль имеет другой вид и другие свойства, нежели двойная соль двутрехлористого иридия с хлористым потассием, описанная г. Берцелиусом. Раствор его соли имел густой бурый цвет и необыкновенное свойство окрашивать воду, отделял при нагревании с избытком хлористого потассия и аммония двойную соль двухлористого иридия и показывал изменение цвета в фиолетовый и синий. Но раствор моей соли имел слабый зеленоватый цвет и не изменялся при нагревании с вышеозначенными солями, моя соль легко превращается в двойную соль двухлористого иридия при обработывании с азотной кислотой. Это различие, по моему мнению, зависит оттого, что г. Берцелиус, вероятно, имел под руками нечистую соль иридия, содержащую в себе примесь хлористого рутения, от которого могли произойти густой цвет раствора соли и прочие свойства, весьма сходные со свойствами хлористого рутения. Самый способ, предложенный г. Берцелиусом, приготовлять эту соль из иридия, не очищенного от примеси рутения, показывает, что в его соли должен был находиться рутений.

Я обращаюсь теперь к жидкости, из которой осаждена вышеописанная соль с помощью углекислого кали. Избыток щелочи был насыщен сернистой кислотой и раствор выпарен при умеренной температуре. Жидкость имела все еще зеленый цвет, но при выпаривании окрашивалась слабым красновато-желтым цветом. В сгущенном растворе образовались мелкие призматические кристаллы розового или мясного цвета, вместе с красновато-белым порошковатым телом, которое крепко приставало к кристаллам так, что последние не могут быть получаемы

в чистом виде. Кристаллы и порошок, состоящий также из весьма мелких кристаллов, очень трудно растворяются в холодной воде и потому легко могут быть вымываемы водой, для очищения от посторонних солей хлористого калия и сернокислого кали.

Для получения совершенно чистой розовой соли надобно поступить следующим образом: двойную соль $3KCl_2 + Ir_2Cl_6$ растирают в порошок, обливают восьмью частями перегнанной воды и пропускают через раствор продолжительное время сернистую кислоту; затем насыщают свободную сернистую кислоту углекислым кали. При этом отделяется бóльшая часть неразложенной соли двутрехлористого иридия в виде зеленых призматических кристаллов. Светлую жидкость сливают с кристаллов и оставляют на 24 часа постоять. В продолжение этого времени образуются кристаллы двух солей: более всего описанной соли и весьма мало розовой. Наконец сливают жидкость с кристаллов и оставляют ее постоять в испарительной чашке при обыкновенной температуре. В продолжение недели образуется слой кристаллов, которые промывают водой и высушивают. При этом получается, однако, из значительного количества соли иридия ($3KCl_2 + Ir_2Cl_6$) весьма немного розовой соли, так что количество ее недостаточно для анализа. Соль представляет весьма мелкие прозрачные шестисторонние призмы, цвета хорошего рубина, очень трудно растворяется в холодной воде, легче в горячей, но из этого раствора кристаллизуется при охлаждении весьма немного в прежнем виде, бóльшая часть отделяется в виде красно-белого порошка, который, однако, показывает под микроскопом кристаллическое сложение. Вкус этой соли сначала весьма сладкий, потом немного горьковат, как раствор серной печени. Состав ее еще совершенно не определен, потому что я получал ее очень мало и принужден был употреблять для анализа нечистую соль, содержащую примесь белого порошковатого тела; однако я имею право из нескольких анализов заключить, что это есть соединение сернистокислой закиси иридия с хлористым кали ($2KCl_2 + IrO . 2SO_2$)[57].

Я старался обратить это соединение в двойную соль однохлористого иридия с хлористым калием ($KCl_2 + IrCl_2$), но при обливании ее соляной кислотой и выпаривании, только половинная часть находящейся в ней сернистой кислоты отделилась, другая же половина осталась в соли и не могла быть вытеснена и заменена хлором. Полученная соль имела красновато-желтый цвет, кристаллизовалась и легко растворялась в воде, имела весьма сладкий вкус, как сахар, и раствор ее производил в растворе хлористого бария кристаллический осадок такого же цвета. При разложении вышеозначенной соли серной кислотой оказалось, что и здесь только часть сернистой кислоты отделилась, а другая осталась в соединении. Что соль содержала действительно закись, доказывает следующее: если облить ее царской водкой, то она легко растворяется красновато-желтым цветом; при малом только нагревании раствор принимает зеленый цвет двутреххлористого иридия, а при продолжительном выпаривании окрашивается красно-бурым цветом и наконец отделяет кристаллы двойной соли двутреххлористого иридия. Соль, смешанная с углекислым натром и подверженная слабому накаливанию в струе углекислоты, дала черный порошок, который при анализе показал состав закиси иридия *. Итак, сернистая кислота превращает двухлористый иридий сперва в двутреххлористое и потом в однохлористое соединение.

Подобно сернистой кислоте действует сернистый водород: если пропустить через разжиженный раствор двойной соли двухлористого иридия весьма медленно сернистый водород, то сперва отделяется сера, и жидкость принимает зеленовато-желтый цвет. Если теперь через жидкость будем пропускать в течение продолжительного времени струю атмосферного воздуха, для отделения свободного сероводорода, то получим жидкость, которая при выпаривании досуха дает зеленоватую соль, содержащую в себе двутреххлористый иридий. При про-

* Эта соль была употреблена для добывания закиси (см. стр. 111).

должительном действии сернистого водорода на раствор двухлористого иридия отделяется черно-бурый сернистый иридий, но в жидкости остается все еще значительное количество неизмененного хлористого иридия, который не разлагается далее сернистым водородом. Подобным образом содержатся [58] и прочие платиновые металлы. Поэтому платиновые металлы при аналитических производствах не могут быть осаждены совершенно сернистым водородом из их растворов.

Спирт превращает также высшие хлористые соединения иридия в низшие. Если облить двойную соль двухлористого иридия 70%-процентным спиртом, то при обыкновенной температуре ничего не растворяется; но при нагревании соль начинает растворяться зеленым цветом и превращается в двутрехлористый иридий. При продолжительном настаивании зеленый цвет превращается в красновато-желтый, который показывает переход соли иридия в однохлористое соединение.

Действие селитры и едкого кали на иридий в калильном жаре

Г. Берцелиус, исследовав действие селитры и щелочей на иридий, нашел, что металл превращается при этом в иридовую закись (Ir_2O_3), которая соединяется частью с щелочами и образует желто-бурое соединение, растворимое в воде. Я уже прежде доказал, что это явление происходит от присутствия рутения; теперь остается мне доказать, что окисление иридия от действия селитры и едкого кали восходит далее, если только жар и количество окисляющих веществ будут достаточны.

Одна часть металлического иридия, две части селитры и четыре части едкого кали были накаливаемы в серебряном тигле около часа, и полученная масса, после охлаждения, выщелочена перегнанной водой. Часть окисленного иридия растворилась темносиним цветом, и жидкость походила на раствор кубовой

краски в дымящейся серной кислоте, другая же, более значительная часть иридия, осталась нерастворенной в виде черного кристаллического порошка. Этот порошок был собран на цедилке и вымыт водой для совершенного отделения щелочных и соляных веществ. При этом выщелачивании кристаллическое сложение порошка изменилось, и он превратился в бесформенное черное порошковатое тело, которое не оказывало щелочной реакции на лакмусовую бумагу. Тело это было соединение окиси иридия с кали $KO + 2IrO_2$.

Анализы этого вещества, высушенного при 120° С, дали следующие результаты:

		В 100 частях безводного соединения
1,130 г дали	0,715 г иридия	70,29 иридия
	0,118 г кислорода	11,59 кислорода
	0,185 г кали	18,18 кали
	0,112 г воды	
1,170 г дали	0,743 г иридия	70,56 иридия
	0,120 г кислорода	11,40 кислорода
	0,190 г кали	18,04 кали
	0,117 г воды	

Эти анализы подтверждают приведенную выше формулу, которая требует в 100 частях:

70,36 иридия
11,57 кислорода
17,07 кали

Весьма вероятно, что кристаллическое соединение есть средняя соль $KO + IrO_2 + aq_2$, которая при выщелачивании разлагается на кали и на соединение с избытком кислоты. Это исследование показывает, что окись иридия IrO_2 имеет свойства кислоты и потому может быть названа иридистой кислотой. Это свойство объясняет нам, почему окись не растворяется в разведенной серной и азотной кислотах; крепкая серная кислота даже не растворяет эту окись

при обыкновенной температуре; но если мы выпарим при кипячении серную кислоту над этой окисью досуха, то получим черную массу, из которой вода растворяет зеленую соль ($Ir_2O_3 + 3SO_3$)[59].

Та часть окисленного иридия, которая растворилась в воде темносиним цветом, есть, вероятно, основное иридиевокислое кали ($KO + IrO_3$). Я еще не совершенно убежден в составе этой кислоты и мои анализы не дали удовлетворительных результатов, потому что иридиевокислое кали имеет такие свойства, которые препятствуют его анализировать по способам, доныне предложенным *.

---

* Более удачи имел я при определении состава рутениевой кислоты, который не означен в статье о рутении. Я приготовлял раствор рутениевокислого кали из металла, прокаленного с едким и хлорноватокислым кали; прокаленная масса была выщелочена холодной перегнанной водой и светлая оранжевая жидкость рутениевокислого кали анализирована следующим образом: в нее пропускалась вымытая водой сернистая кислота до тех пор, пока весь рутений не был осажден из жидкости в виде черной окиси и жидкость совершенно обесцветилась; образовавшаяся окись была собрана на взвешенном фильтре, хорошо промыта водой и потом анализирована обыкновенным способом. Жидкость была смешана с соляной кислотой, нагрета для отделения сернистой кислоты и потом осаждена хлористым барием; собранный на фильтре сернокислый барит был взвешен и из веса вычислено количество кислорода, необходимое для превращения сернистой кислоты в серную кислоту. При этом оказалось, что количество этого кислорода было равно тому, которое находилось в окиси. Здесь следуют результаты двух анализов.

I. Неопределенное количество раствора рутениевокислого кали дало	1,174 г черной окиси Ru_2O_3, состоящей из . .	0,724 г рутения 0,170 г кислорода 0,192 г воды 0,089 г кали
Жидкость дала	2,42 г сернокислого барита . .	0,166 г кислорода

Действие азотнокислой окиси серебра на двойную соль иридия $KCl_2 + IrCl_4$

Прежде уже было упомянуто о реакции азотнокислой окиси серебра на раствор двойной соли двухлористого иридия. Если смешать густой холодный раствор двойной соли иридия с раствором азотнокислой окиси серебра, то образуется темносиний осадок, вероятно смесь окиси иридия с хлористым серебром. Этот осадок весьма скоро изменяется в цвете и делается желтовато-белым. Жидкость, в которой образовался осадок, бесцветна; она содержит в себе избыток азотнокислого серебра и свободную азотную кислоту, но в ней нет более иридия, который находится в осадке в виде двойной соли следующего состава: $3AgCl_2 + Ir_2Cl_6$[60]. Горячий раствор соли иридия и растворы солей двутрехлористого иридия дают уже при начале действия азотнокислого серебра желтовато-белый осадок того же состава.

Это соединение должно образоваться следующим образом: из $3(AgO + N_2O_4)$ и $2(KCl_2 + IrCl_4)$ образуется: $(3AgCl_2 + + Ir_2Cl_6), 2(KO + N_2O_4)$, (N_2O_4) и O.

Здесь должен отделиться один атом кислорода и свободная азотная кислота:

II. Другое количество дало	0,940 г черной окиси	0,586 г рутения
		0,136 г кислорода
		0,162 г воды
		0,056 г кали
Жидкость дала	1,951 сернокислого барита . . .	0,134 г кислорода

Сернистая кислота осаждает поэтому рутений из рутениевокислого кали в виде окиси Ru_2O_3, и состав кислоты, как я предполагал, равен RuO_3. Этим способом, который употреблен г. Розе при анализе железной кислоты, можно было бы анализировать иридиевокислое кали, но, к сожалению, нельзя получить иридиевокислое кали при накаливании иридия с хлорноватокислым кали, потому что эта соль прежде разлагается, нежели жар будет достаточен для окисления иридия. Иридий, окисленный селитрой, не может быть анализирован этим способом.

Это замечательное действие не может быть еще объяснено с надлежащей верностью, но, судя по явлению, которое при этом происходит, мне кажется, что при начале действия азотнокислого серебра весь хлор соли иридия соединяется с серебром, образуя хлористое серебро, а иридий отделяется в виде синей окиси IrO_2 и не соединяется с свободной азотной кислотой. Но вскоре эта окись, теряя на два атома один эквивалент кислорода, разлагает часть хлористого серебра и образует двойное соединение хлористого серебра с двутрехлористым иридием.

При анализе соединение это, высушенное при 180° С, было смешано с углекислым натром, облито водой и выпарено в платиновом тигле, потом прокалено в струе водорода, выщелочено водой и из этого раствора хлор был определен азотнокислой окисью серебра. Металлический остаток был собран на фильтре, прокален в струе водорода, взвешен и потом настаивался с слабой азотной кислотой, которая растворила серебро. Раствор серебра был осажден соляной кислотой и полученное хлористое серебро, равно как и оставшийся иридий, были определены по весу.

			В 100 частях:
I.	1,427 г соединения дали	1,585 г хлористого серебра	27,82 хлора
		0,650 г серебра	46,36 серебра
		0,361 г иридия	25,82 иридия
		0,025 г потери	
II.	1,249 г » »	1,392 г хлористого серебра	28,03 хлора
		0,551 г серебра	45,01 серебра
		0,330 г иридия	26,96 иридия
		0,025 г потери	
III.	1,346 г » »	1,586 г хлористого серебра	29,10 хлора
		0,589 г серебра	44 — серебра
		0,360 г иридия	26,90 иридия

Формула $3\,AgCl_2 + Ir_2Cl_6$ требует в 100 частях:

28,96 хлора
44,15 серебра
26,89 иридия

Эта двойная соль, облитая крепким аммиаком, превращается отчасти в микроскопические кристаллы, представляющие ромбоэдры светлозеленовато-желтого цвета. Эти кристаллы представляют вышеозначенное соединение в кристаллическом виде; они содержат в себе, как примесь, малое количество аммиака, которое, однако, не соответствует одному атому.

Анализы этого кристаллического соединения дали следующие результаты:

I. 1,2 г дали	1,358 г хлористого серебра
	0,528 г серебра
	0,305 г иридия
	слабые признаки аммиака
II. 1,304 г	1,557 г хлористого серебра
	0,562 г серебра
	0,338 г иридия

Действие роданистого калия на двойную соль иридия $(N_2H_8Cl_2 + IrCl_4)$[45]

При кипячении мелкорастертой соли иридия с густым раствором роданистого калия получим красно-бурый раствор, который при охлаждении отделяет желто-бурые шестисторонние листоватые кристаллы, весьма горького вкуса, легко растворимые в воде и спирте. Эта соль есть двойное соединение двуроданистого иридия с роданистым калием $KCy_2S_2 + IrCy_4S_4$.

Образование этого соединения происходит просто двойным избирательным сродством: из $N_2H_8Cl_2 + IrCl_4$ и $3KCy_2S_2$ образуются: $(KCy_2S_2 + IrCy_4S_4)$, $(N_2H_8Cl_2)$ и $(2KCl_2)$.

Соль эта, обработанная дымящейся азотной кислотой, превращается в белое тело, не растворимое в воде и в кислотах, но соединяющееся с основаниями. Исследование этого любопытного соединения я сообщу в особенной статье, в которой будут описаны соединения платиновых металлов с роданом.

Я не анализировал двойной соли двуроданистого иридия, потому что из анализа подобной платиновой соли состав ее мне уже был известен.

Окись иридия (IrO_2) растворяется очень легко в роданистоводородной кислоте, образуя красно-бурый раствор двуроданистого иридия, который не кристаллизуется из этой жидкости при выпаривании.

О платине

Действие роданистого потассия на двойную соль двухлористой платины с хлористым аммонием

При настаивании упомянутой платиновой соли с густым раствором роданистого потассия и при нагревании в песчаной бане первая легко растворяется, образуя оранжевую жидкость, из которой кристаллизуется, после охлаждения, соль следующего состава: $KCy_2S_2 + PtCy_4S_4$. Эту соль собирают на фильтре и промывают холодной водой.

Образование ее объясняет следующая формула: из $N_2H_8Cl_4 + PtCl_4$ и $3KCy_2S_2$ образуются: $(KCy_2S_2 + PtCy_4S_4)$, $(N_2H_8Cl_2)$ и $(2KCl_2)$.

Двойная соль двуроданистой платины с роданистым потассием представляет шестисторонние таблицы, принадлежащие к ромбоэдрической системе; они совершенно прозрачны, красновато-оранжевого цвета. Вкус этой соли весьма горький,она легко растворима в воде и в спирте, в эфире не растворяется. При нагревании в платиновой ложечке она горит голубым пламе-

нем и отделяет сернистую кислоту. Водный раствор соли мутится от крепкой азотной кислоты, издает запах синильной кислоты и отделяет при нагревании желтовато-белый осадок, который при дальном действии азотной кислоты принимает белый цвет. Жидкость содержит сернокислое кали, свободную серную и азотную кислоты. Белый осадок не растворим ни в воде, ни в кислотах, но легко растворяется в едком кали, образуя бесцветную жидкость. Это любопытное вещество состоит из синерода и окиси платины и, повидимому, имеет свойства кислоты. Дальнейшее исследование этого вещества будет описано в особенной статье.

Анализ двойной соли двуроданистой платины был произведен следующим образом: одна часть соли была смешана с большим количеством углекислого натра и селитры и сожжена в фарфоровом тигле, потом прокаленная масса выщелочена водой, оставшаяся платина собрана на фильтре и взвешена. Соленая жидкость была насыщена соляной кислотой и осаждена хлористым барием; из веса сернокислого барита было вычислено количество серы. Другая часть соли была прокалена в платиновом тигле и выщелочена разведенной серной кислотой, раствор выпарен досуха и сухая соль прокалена; из количества сернокислого кали было вычислено количество потассия.

1,605 г соли дали	0,506 г платины
	0,496 г серы
	0,196 г потассия
1,284 г	0,402 г платины
	0,400 г серы
	0,155 г потассия

В 100 частях находится по опыту:	По вычислению:
31,38 платины	31,51 платины
31,05 серы	30,90 серы
12,15 потассия	12,51 потассия
— — синерода	25,08 синерода
	100,00

Действие едкого аммиака на двойную соль двухлористой платины с хлористым аммонием и на двухлористую платину

Фишер * показал, что труднорастворимая соль двухлористой платины с хлористым аммонием легко растворяется при нагревании в едком аммиаке, что раствор дает с кислотами белые осадки и что при выпаривании его образуются различные соли белого и желтого цвета, содержащие в себе платину и аммиак.

Кен (Kane) **[61] исследовал действие аммиака на двухлористую платину и нашел, что при этом образуются различные соединения, смотря по количеству аммиака, времени действия и температуре.

Я также занимался этим предметом и уже в первой моей статье *** о платиновых остатках заметил, что при этом образуется особенное основание, содержащее платину. К сожалению, я еще не мог получить это основание и его соединения с кислотами в чистом состоянии, потому что при действии аммиака на двухлористую платину образуются еще другие соединения, которые очень трудно отделить друг от друга: получаемые смеси дают при анализах результаты, из которых трудно вычислить удовлетворительные формулы. Но занимаясь продолжительное время этими соединениями и производя значительное число анализов, я наконец убедился в том, что главное соединение в этих смесях должно быть основание следующего состава: $PtO_2 + N_4H_{12}$. Возможность существования этого тела предположил г. Рейзе[62]. Я помещаю здесь результаты моих работ еще не совершенно оконченных, потому что другие занятия может быть удержат меня от дальнейшего исследования и предмет этот, мне кажется, заслуживает внимания химиков.

---

* Karsten's Archiv, XIV, S. 150.

** Berzelius Jahresbericht, XXIV, 1845, S. 238.

*** Bulletin de la classe phys.-math. de l'Acad. de St. Petersb., T. III, № 3.

Если растворим нашатырную соль платины в значительном избытке кипящего едкого аммиака, то получим при отделении малого количества бурого осадка (состав которого выражен г. Кенем следующим образом: $PtCl_2 + PtO_2 + 3N_2H_6 + H_2O$) прозрачную жидкость желтоватого цвета, которая со всеми почти кислотами дает белые или желтоватые осадки, кристаллические или хлопчатые. Пропуская через раствор углекислоту, получим белый кристаллический осадок углекислого соединения. Эта соль трудно растворяется в холодной воде, легче в кипящей и при охлаждении кристаллизуется из раствора в виде весьма мелких чешуйчатых кристаллов. Вкус этой соли сначала сладковатый, потом горьковато-вяжущий. Она окрашивает в мокром состоянии красную лакмусовую бумагу голубым цветом и растворяется легко в азотной и соляной кислотах с шипением, образуя светложелтые растворы. Азотнокислое соединение кристаллизуется в виде белого кристаллического порошка, солекислое же остается, после выпаривания досуха, в виде полупрозрачного желтого тела. В густом растворе этой соли образуются прозрачные ромбические призмы значительной величины. Вода, насыщенная углекислотой, растворяет углекислую соль, а едкий аммиак отделяет ее опять из этого раствора. Раствор азотнокислой соли трудно разлагается от сернистого водорода: сперва отделяется сера, потом, после продолжительного действия, оседает малое количество вещества мясного цвета. Углекислая соль при кипячении с раствором едкого кали не отделяет аммиака, но сухая оказывает при накаливании присутствие значительного количества этой щелочи. При кипячении углекислой соли с раствором нашатыря отделяется также аммиак из хлористого аммония. При кипячении с царской водкой эта соль не превращается в двойную соль двухлористой платины.

Состав этой соли довольно сложен, потому что она содержит примесь хлористой платины.

Анализы углекислой и других солей были произведены следующим образом: 1) одна часть соли была смешана с углекис-

лым натром, прокалена в фарфоровом тигле и выщелочена водой; восстановленная платина была взвешена, а из жидкости было определено количество хлора; 2) другая часть для определения азота была смешана с едким натром и с известью, было прибавлено немного сахара и сожжена по способу Фарентрапа и Вилля; 3) третья часть для определения углекислоты и водорода была сожжена по способу разложения органических веществ. Для верного определения количества кислорода соль была предварительно высушена при 160—180° С.

0,725 г углекислой соли дали	0,436 г платины 0,256 г хлористого серебра = 0,063 г хлора
0,923 » » »	0,561 г платины 0,325 г хлористого серебра = 0,080 г хлора
0,589 г по способу Фарентрапа и Вилля	0,492 г платины и 0,0706 г азота
0,580 г дали при сжигании с окисью меди	0,048 г углекислоты 0,149 г воды =0,0165 г водорода
0,589 г	0,051 г углекислоты 0,156 г воды = 0,0173 г водорода

В 100 частях:

60,75	платины
8,71	хлора
8,20	углекислоты
11,98	азота
2,85	водорода
7,51	кислорода
100,00	

Из этого состава трудно вычислить формулу, потому что составные части не находятся в содержании [63] целых атомов. Принимая количество азота за основание вычисления, находим,

что он почти соответствует количеству кислорода, водорода и углекислоты; причисляя потом к двум эквивалентам азота один атом платины, остается немного менее $^1/_3$ части полученной платины, которая содержится к количеству найденного хлора почти в таком отношении, как в однохлористой платине.

Поэтому состав подходит близко к следующей формуле:



$$^1/_2PtCl_2 + PtO_2N_4H_{12} + CO_2{}^{64},$$

которая требует:

62,20	платины
7,40	хлора
9,25	углекислоты
11,99	азота
2,55	водорода
6,70	кислорода
100,00	

Я старался отделить хлористое соединение от основания, но все опыты были неудачны: я растворял углекислую соль в азотной кислоте, чтобы превратить ее в азотнокислое легко растворимое соединение а из него отделить хлор азотнокислой окисью серебра. При этом, однако, оказалось, что только малая часть хлора отделилась не в виде чистого хлористого серебра, но в виде белого осадка, который на свету не чернел и состоял из хлористых соединений серебра и платины. В жидкости осталось, при значительном избытке азотнокислой окиси серебра, еще много хлора, присутствие которого было узнано после выпаривания жидкости досуха, накаливания сухого остатка с углекислым натром, выщелачивания массы водой и испытания жидкости азотнокислой окисью серебра.

Углекислое соединение, растворенное в слабой соляной кислоте, дало при отделении малого количества бурого осадка желтоватую жидкость, которая после выпаривания досуха оставила полупрозрачное некристаллическое вещество светло-желтого цвета. Оно имело горьковато-вяжущий вкус, легко

растворялось в воде, но было нерастворимо в спирте. Порошок этого вещества походил на мусивное золото [65].

Анализы этого соединения дали следующие результаты:

0,897 г соли дали	0,512 г платины
	0,905 г хлористого серебра = 0,2232 г хлора
	0,211 г воды=0,0234 г водорода
0,618 г по способу Фарентрапа и Вилля . . .	0,508 г платины и 0,0729 г азота
0,895	0,510 г платины
	0,900 г хлористого серебра

В 100 частях:

57,04	платины
24,89	хлора
11,96	азота
2,61	водорода
3,50	кислорода
100,00	

Раствор платиновой соли ($N_2H_8Cl_2 + PtCl_4$) в едком аммиаке, из которого отделена углекислая соль с помощью углекислоты, содержит в себе еще значительное количество основания, и если мы к жидкости прибавим серной кислоты, то получим сернокислое соединение, которое отделяется в виде белого хлопчатого осадка; если же прибавим соляной кислоты, то только со временем образуется кристаллический желтый осадок, который по цвету весьма походит на двойную соль двухлористой платины с хлористым аммонием, но состав его совершенно отличен от состава этой соли.

0,817 г дали	0,420 платины
	0,990 хлористого серебра = 0,2442 хлора
0,622 г по Фарентрапу и Виллю	0,535 платины и 0,0767 азота

В 100 частях:

51,40	платины
29,88	хлора
12,30	азота
2,78	водорода
3,66	кислорода
100,00	

Сернокислое соединение

0,831 г дали	0,439 платины
	0,396 сернокислого бария = 0,136 серной кислоты
	0,245 хлористого серебра = 0,0604 хлора
0,531 г по Фарентрапу и Виллю	0,438 платины и 0,0629 азота
0,833 г	0,439 платины
	0,401 сернокислого бария = 0,137 серной кислоты
	0,255 хлора = 0,062 хлора
0,520 г дали	0,122 воды = 0,0135 водорода

В 100 частях:

52,82	платины
7,29	хлора
16,37	серной кислоты
11,86	азота
2,60	водорода
9,06	кислорода
100,00	

Хотя из этих анализов трудно вычислить формулы, но они ясно показывают, что количество азота во всех почти одинаково, и что в кислородных соединениях количество кислорода к количеству платины содержится всегда как два атома к одному, если примем за основание вычисления найденное количество азота; в хлористых же соединениях остается всегда один атом кислорода. Я должен еще заметить, что соединения при каждом

приготовлении имеют различный состав, но только в отношении платины, хлора и кислоты, количество же азота, кислорода и водорода остается почти одинаково. Это различие в составе зависит от более или менее продолжительного действия аммиака на платиновую соль. Если мы нагреваем долго (4 дня) раствор платиновой соли в едком аммиаке, приливая снова улетучивающийся аммиак, то получим жидкость, из которой кислоты осаждают соли, содержащие в 100 частях столько же азота и кислорода, сколько содержат вышеозначенные соли; но в них находится гораздо менее хлора и платины и более кислоты. По мере уменьшения хлора и платины количество кислоты увеличивается. С помощью кипячения с аммиаком я не мог совершенно разложить хлористое соединение, но достиг только того, что соли содержали не более 4 % хлора.

При действии едкого аммиака на двухлористую платину образуется тоже основание, которое мы получаем при кипячении двойной соли платины с нашатырным спиртом; но и в этом случае образуются соли, содержащие гораздо менее хлора.

Если будем приливать к кипящему едкому аммиаку понемногу раствор совершенно нейтральной двухлористой платины, то получим, при отделении бурого вещества, желтоватый раствор, который от продолжительного действия едкого аммиака делается почти бесцветным. Этот раствор имеет совершенно те же свойства, как и раствор двойной соли платины в едком аммиаке: кислоты образуют в нем такие же белые осадки — нечистые соли основания, которые тождественны с описанными солями; различие состоит только в том, что в их составе находится менее платины и хлора и более кислоты, нежели в тех солях, и что они приближаются более к составу чистых солей.

Анализы сернокислой и углекислой соли, полученной этим способом, дали:

0,752 г . . . . 0,358 г платины
0,568 г сернокислого барита
0,062 г хлористого серебра

0,755 г	. . . .	0,360 г платины
		0,575 г сернокислого барита
		0,065 г хлористого серебра
0,750 г	. . . .	0,357 г платины
		0,565 г сернокислого барита
		0,060 г хлористого серебра
0,575 г	по способу Фарентрапа и Вилля . . .	0,460 г платины

в 100 частях:

47,61	платины
2,00	хлора
11,48	азота
2,44	водорода
9,95	кислорода
26,52	серной кислоты
100,00	

Из этого состава видно, что примесь однохлористой платины значительно уменьшилась, между тем как количество кислоты увеличилось от 16 до 26%. Анализ так же показывает, что основание требует для насыщения более одного атома кислоты и что в нем, вероятно, находится окись платины, соединенная с аммиаком, которая для насыщения требует двух атомов кислоты.

Если основываться на этом предположении, то чистая соль следующего состава: $PtO_2N_4H_{12} + 2SO_3 + H_2O$[66] должна содержать в 100 частях:

41,48	платины
11,91	азота
2,61	водорода
10,09	кислорода
33,91	серной кислоты
100,00	

Сравнивая эти таблицы составных частей солей, увидим, что количества азота, водорода и кислорода почти одинаковы, и если в нечистой соли избыток платины и хлора заместим

серной кислотой, то формула ее будет сходна с формулой чистой соли. Поэтому видно, что примесь в этих солях есть соединение основания с однохлористой платиной, которая замещает одну часть кислоты; но количество однохлористой платины показывает, что для насыщения одного атома основания требуется только один атом однохлористой платины, между тем как кислородных кислот требуется для этого два атома.

Рассматривая выводы анализов с этой точки зрения, увидим, что вышеозначенная углекислая соль может иметь следующий состав: $(PtO_2N_4H_{12} + PtCl_2) + (PtO_2N_4H_{12} + 2CO_2)$. Подобными формулами может быть выражен и состав прочих солей, но количество соли, означенной в первом члене формулы, непостоянно.

Углекислое соединение, высушенное при 120° С, имело следующий состав:

57,40	платины
2,71	хлора
13,19	азота
3,23	водорода
12,50	углекислоты
11,42	кислорода
100,00	

Состав чистой соли по формуле $PtO_2N_4H_{12} + 2CO_2 + H_2O$ должен быть:

48,87	платины
14,03	азота
11,89	кислорода
3,43	водорода
21,78	углекислоты
100,00	



МАТЕРИАЛЫ К ХИМИИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Юбилейная статья по случаю пятидесятилетия существования Казанского университета [67]

ПРЕДИСЛОВИЕ

В этой маленькой статье я изложил собранные мною в течение нескольких лет наблюдения о химических свойствах платиновых металлов, причем мне хотелось бы, чтобы они послужили к более близкому познанию этой интересной группы металлов и принесли бы пользу другим химикам, которые в будущем пожелают заняться этим предметом. Кое-что мне удалось осветить из этой темной еще области науки, однако еще многое остается разобрать и исследовать, настолько много, что едва ли хватит сил одного человека на то, чтобы надлежащим образом разобраться во всем том, что существует в науке по этому вопросу, и тем более на то, чтобы всю эту область вылить в законченную монографию. Хотя бессмертный Берцелиус и подготовил к этому путь, однако краткое время, в течение которого он закончил свою выдающуюся работу над платиновыми металлами, и недостаточный материал, которым он располагал, не позволили ему прийти к еще большему совершенству и послужили причиной того, что многие из установленных им фактов, при обсуждении их с точки зрения современного состояния

химии, оказались сомнительными, и многие из них при проверке оказались неправильными. Поэтому пусть не сочтут за дерзость с моей стороны то, что я выступаю с фактами, которые противоречат наблюдениям этого великого химика, перед заслугами которого весь химический мир снимает шляпу, и память которого и для меня навсегда остается чтимой и дорогой. Каждый беспристрастный критик поверит, что я проявил достаточно рассудительности и что я предпринимаю такой рискованный шаг не только на основании беглых исследований; напротив, чем больше в моих опытах было противоречия этому авторитету, с тем большей осторожностью и тщательностью я должен был контролировать мои работы, и именно этот контроль дал мне смелость высказать то, что превратило их в мои убеждения.

Дерпт, 10 мая 1854

К. Клаус

I

ПЕРЕРАБОТКА ПЛАТИНОВЫХ ОСТАТКОВ

О переработке этих остатков уже много писалось, и я сам так много писал, что казалось бы лишним об этом еще что-нибудь говорить.

Однако предложенные методы получения из остатков столь интересных платиновых металлов могли бы быть несколько усовершенствованы, и мне кажется, что здесь я сумею предложить сведения, которые не только говорят о получении платиновых металлов в чистом виде, но также и облегчают во многом эту трудную задачу.

Благодаря массовой переработке платиновой руды, в Петербурге в большом количестве скопились эти остатки, которые до сих пор использовались некоторыми химиками только для научных работ, но отнюдь не для технических целей, для каковых они могли бы быть пригодными. Таких остатков имеется два рода: а) *обыкновенные остатки*, которые остаются как нерастворимая часть при растворении платиновой руды в царской водке и которые до сих пор очень щедро распределялись

правительством среди химиков — отечественных и заграничных; б) *более редкие остатки*, которые получаются путем осаждения железом маточного раствора, остающегося после осаждения платины из раствора платиновой руды в царской водке, и которые существуют лишь в небольших количествах и поэтому доступны только небольшому числу химиков внутри страны. Эти остатки особенно интересны благодаря богатому содержанию в них родия, и поэтому здесь я и сообщаю об их переработке на родий, который из всех платиновых металлов был наименее подробно изучен. Одновременно с этим я обращаю внимание также и на химические свойства этого интересного вещества.

Переработка остатка (а)

Прежде всего я обращусь к обыкновенным остаткам, обработка которых производится двумя методами, из которых один состоит в том, что остатки превращаются в растворимое состояние путем сплавления с селитрой и едким кали (если же имеют осмистый иридий, то, согласно методу Фрицше[68], в этом случае очень хорошо применять хлорноватокислый калий). По другому, предложенному Вёлером методу, остатки смешивают с поваренной солью и в стеклянной или, лучше, фарфоровой трубке обрабатывают хлором при слабом прокаливании. Оба эти метода до сих пор являются наиболее целесообразными и будут оставаться таковыми еще долгое время. Однако спрашивается, какой из этих методов заслуживает предпочтения? При работах в малом масштабе метод Вёлера бесспорно имеет больше преимуществ; при нем получают довольно чистые металлы, без примеси силикатов и хромистого железняка, что делает менее трудным получение в чистом виде и разделение металлов. Однако этот метод имеет тот недостаток, что при нем только очень небольшая часть металлов переводится в растворимое состояние. При работах в большом масштабе заслуживает предпочтения метод сплавления, несмотря на то, что силикаты и хромистый железняк при этом также переводятся в растворимое состояние и работа становится более затруднительной,

но зато при этом выигрывают в выходе. Я всегда пользовался этим методом при переработке остатков (а). Для того чтобы по возможности удалить затрудняющие работу примеси гипса, силикатов и хромистого железняка, которые составляют две трети всей массы, я подвергал мои остатки предварительной очистке путем отмучивания; при этом более тяжелый осмистый иридий и более крупные зерна силикатов и хромистого железняка могли быть отделены. Эта более тяжелая часть, смоченная водой, растиралась по возможности более тонко в фарфоровой ступке и затем вторично отмучивалась. При помощи повторного растирания и отмучивания удается наконец получить в виде металлических блестков почти чистый осмистый иридий, который и является собственно полезной частью остатков. Из 28 унцов[69] материала я получил этим способом 8 унцов осмистого иридия, к которому были примешаны лишь следы хромистого железняка.

Как менее дорогой метод, наименее трудный и требующий менее всего времени, я могу рекомендовать следующий метод: одна часть осмистого иридия сплавляется в течение часа при красном калении с двумя частями селитры и одной частью едкого кали в большом серебряном тигле или, если таковым не располагают, в тигле из кованого железа. При этом можно не опасаться выделения паров осмиевой кислоты, если было взято указанное количество едкого кали. Жидкий сплав выливают в железную чашку, выбивают застывшую массу и толкут ее в грубый порошок, который обливают в стеклянной колбе холодной дестиллированной водой, причем колбу заполняют нацело водой, закрывают стеклянной пробкой и оставляют стоять в покое в темном месте. Через 12 часов заканчивается растворение и жидкость просветляется. Затем сливают прозрачный, окрашенный в оранжевый цвет раствор осмиата и рутената калия с осадка при помощи стеклянного сифона и отмучивают разложившуюся часть осадка от неразложившегося осмистого иридия. Последний подвергают вторичному сплавлению с равным по весу количеством плавня

и поступают с ним, как в первый раз. Такого двукратного сплавления достаточно для того, чтобы перевести в растворимое состояние все количество осмистого иридия, за исключением очень небольшого остатка более крупных металлических зерен, которые составляют едва несколько драхм[69]. Таким способом, путем двукратного сплавления, я сполна разложил также и тот осмистый иридий, который получается в виде чешуек и таблиц при отмывке платины *.

Таким образом, для дальнейшей переработки получаются: 1) жидкость и 2) черный порошок, представляющий собой смесь различных окисей. Из полученной жидкости при помощи небольшого количества NO_5[70], осаждают рутений и очищают полученный осадок от примеси осмия, пользуясь для этой цели уже ранее данным мною способом перегонки с царской водкой. Из жидкости при помощи перегонки ее с азотной кислотой получают всю содержащуюся в ней осмиевую кислоту. Остающаяся в реторте жидкость содержит селитру и еще некоторое количество растворенного рутения. По прибавлении соляной кислоты, эту жидкость сильно выпаривают и дают затем выкристаллизоваться большей части селитры. При дальнейшей концентрации из маточного раствора получают прекрасную темно-пунцовую рутениевую соль $RuCl_2 + KCl$[71] в виде маленьких правильных октаэдров.

Черный порошок (2) содержит смесь всех платиновых металлов в виде окисей. Его подвергают перегонке с царской водкой в реторте, причем в отгоне получают еще много осмиевой кислоты; одновременно с этим в кислоте растворяется почти все, за исключением незначительного остатка грязной окиси родия. После отделения нерастворимой части, раствор выпаривают до небольшого объема, смешивают его с концентрированным раствором хлористого аммония и оставляют стоять несколько дней, после чего все переносят на фильтр. Фильтр промывают

---

* По старым методам едва можно достичь цели после десятикратного сплавления.

разбавленным раствором хлористого аммония до тех пор, пока жидкость, проходящая через фильтр, не станет стекать бесцветной. Вся хлорная медь, хлорное железо и хлорный хром растворяются, тогда как двойные соли платиновых металлов остаются. Затем извлекают эти соли несколько раз небольшим количеством воды, оставляя стоять долгое время, до тех пор, пока раствор не перестанет показывать полного отсутствия рутения. При этом благодаря большей растворимости прежде всего извлекается рутениевая соль, правда не без примеси иридия; остаток состоит из платиновой и иридиевой соли. Раствор, содержащий рутений, нагревается, причем соль разлагается, раствор становится мутным и окрашивается в черный цвет; далее, к раствору прибавляют некоторое количество аммиака, вследствие чего бо́льшая часть рутения выпадает в виде черного, хлопьевидного, легко отделяющегося осадка. Этот осадок употребляется для получения чистой соли рутения. Жидкость содержит еще небольшую часть рутения, смешанную с большим количеством иридия; она выпаривается досуха, и ее употребляют вместе с нерастворенной иридиевой солью для приготовления чистого иридия по методу, который будет описан под буквою (б), причем одновременно получают и платину. Небольшим количеством палладия, который находится в этих остатках, можно пренебречь; выход его настолько мал, что он никоим образом не вознаграждает труда, затраченного на его получение. Упомянутый выше нерастворимый в кислотах остаток металлических окислов, который главным образом состоит из окиси родия, может быть использован для получения последнего по способу, который будет изложен позднее, при описании родия.

Переработка остатка (б)

Эти остатки представляют собой лишенный блеска, темный серо-черный порошок, в котором встречаются большие спекшиеся, пристающие к языку куски; они пахнут глиной. Под лупой заметны лишь немногие, отдельные, с металлическим блеском частички и кое-где вкрапленные белые точки, которые,

вероятно, состоят из кристаллов гипса. Можно было думать, что осадок, полученный путем осаждения железом маточного раствора, полученного из раствора платиновой руды, состоит только из чистых платиновых металлов и, быть может, из очень небольшого количества меди; однако это не так, ибо этот осадок, как и обыкновенный остаток (а), содержит все те же примеси — кремнезем, глинозем, гипс, хром — только в другой форме и в виде других соединений. Главными составными частями его являются кремнезем, глинозем, гипс и железо, которые составляют почти две трети всей массы и которые очень затрудняют переработку этих остатков; затем идут в следующем по количеству порядке: родий, иридий, платина, медь, рутений, палладий, хром, свинец, фосфорная кислота, титановая кислота. Осмий совершенно отсутствует, что доказывает, что эти остатки не представляют собой смеси обычных остатков (а) с осажденными железом платиновыми металлами, за что говорит также их совершенно различный вид. Легко понять, каким образом примеси такого большого количества кремнезема и прочего могли попасть в этот остаток. Во-первых, большое количество железа, которое было употреблено для осаждения, могло способствовать этому явлению. Далее, при обработке большим количеством царской водки платиновой руды, содержащей эти примеси, некоторая часть силикатов и даже хромистый железняк разлагаются и переходят в раствор. Если этот раствор, после осаждения нашатырем, далее обработать железом, то, по мере насыщения свободных кислот железом, наряду с металлами, выпадают и растворенные вещества. При осаждении железом металлических растворов, содержащих кремний, часто можно наблюдать также и осаждение кремнезема. Так как, вопреки ожиданию, в этих остатках я нашел рутений, то, вероятно, при моих прежних исследованиях платиновой руды я упустил из вида этот металл, так как слишком ничтожное содержание его в этой руде затрудняет его определение. Однако в полученном из нескольких центнеров растворенной платиновой руды осадке (б), в котором рутений скопляется в сравнительно больших

количествах, он может быть не только обнаружен, но даже и выделен в количествах, измеряемых уже драхмами. Поэтому, хотя рутений и входит в состав растворимой части платиновой руды, однако гораздо большее его количество заключается в [нерастворимом] осмистом иридии.

Эти остатки (б), несмотря на их тонко раздробленное состояние, переводятся в растворимое состояние гораздо труднее, нежели осмистый иридий из остатка (а), и требуют для этого попеременной обработки хлором и сплавления с едким кали и селитрой. Выгодно также произвести предварительную очистку, чтобы по возможности освободить частицы платиновых металлов от кремневой кислоты и гипса и сделать их более доступными действию реагентов. Для этого прежде всего настаивают растертый остаток с разбавленными кислотами, лучше всего с царской водкой; при этом гипс, железо, глинозем, медь и немного палладия растворяются. Из этого раствора нечистый палладий может быть осажден железом. Однако совершенно невозможно при помощи кислот извлечь нацело легкорастворимые металлы — медь, железо и палладий; большая часть их остается даже после того, как остаток обработать несколько раз хлором и затем подвергнуть многократному сплавлению с едким кали и селитрой и последующей обработке кислотами. Остающийся нерастворенным остаток всегда содержит еще железо и медь. После того, как остаток обработан кислотами, его кипятят в железном котле с концентрированным раствором едкого кали (на 2 фунта остатка 1 фунт едкого кали и 10 фунтов воды); при этом гипс — самая неприятная из примесей — разлагается; много извлекается также кремнезема и глинозема; затем остаток снова обрабатывают кислотами. После подобного рода обработки остаток теряет одну треть своего веса, т. е. половину примесей, затрудняющих переведение в растворимое состояние. Очищенный таким образом остаток хорошо высушивается, смешивается с равным по весу количеством поваренной соли и обрабатывается хлором в фарфоровых трубках при слабом прокаливании в течение 1 часа. Я для этого применяю

трубки, диаметр которых равен 2,5 см, а длина — 0,5 м; в них можно за один раз обработать полфунта смеси. При отсутствии фарфоровых трубок я пользовался трубками, изготовленными горшечником из хорошей глины; правда, они выдерживают только две или, самое бо́льшее, три операции. Обработанную хлором массу растворяют в воде, причем получают, в зависимомости от степени применявшегося нагревания, различно окрашенные растворы. Если температура была не слишком высока, то получают темный красно-коричневый, почти непрозрачный концентрированный раствор, который содержит главным образом четыреххлористый иридий и треххлористый родий; если же смесь сильно нагревалась, то раствор окрашен менее темно; он имеет прекрасный цвет темнокрасной розы и наряду с родиевой солью содержит не четыреххлористый (Iridiumchlorid), а треххлористый (Sesquichlorür) иридий, который лишь слабо окрашен и поэтому не изменяет цвета родиевого раствора. В этом можно очень легко убедиться, если нагреть красный раствор с небольшим количеством азотной кислоты; при этом треххлористый иридий переходит в четыреххлористый и придает жидкости темнокоричневую окраску, которая присуща четыреххлористому иридию. Раствор, содержащий по сравнению с платиновыми металлами сравнительно небольшое количество поваренной соли, сильно упаривается в фарфоровой чашке для того, чтобы бо́льшая часть поваренной соли могла выкристаллизоваться (эта поваренная соль может быть употреблена для смешивания с платиновыми металлами при последующей обработке их хлором). Прежде всего необходимо, чтобы концентрированный маточный раствор, из которого выкристаллизована поваренная соль, был бы хорошенько окислен, что легко достигается нагреванием раствора с азотной кислотой; затем к раствору прибавляют насыщенный раствор хлористого аммония: на 2 фунта разло́женного остатка берут 1 фунт нашатыря. Тотчас же осаждается почти весь иридий в виде черного хлороиридата аммония $IrCl_2 + NH_4Cl$ [72], тогда как родиевая соль остается в растворе и окрашивает жидкость в темнокрас-

ный (dunkelrosenrothe), с фиолетовым оттенком, цвет. После отделения иридиевой соли, жидкость еще немного выпаривают и оставляют некоторое время стоять для того, чтобы видеть, не выпадает ли еще иридиевая соль. Если этого более не происходит, то жидкость ставят в теплое место для дальнейшего (freiwilligen) выпаривания. Через несколько дней из жидкости выкристаллизовывается родиевая соль в виде довольно больших ромбических игл; из маточного раствора при дальнейшем испарении выпадают еще кристаллы. Таким образом, через продолжительное время может быть выделен почти весь родий; в маточном же растворе остаются только железо, медь и палладий в виде хлоропалладита аммония. Из этого маточного раствора при помощи одного из известных методов может быть получен палладий. Лучше всего раствор обработать сероводородом; при этом выпадают медь и палладий в виде сернистых металлов. Этот осадок сильно прокаливают и медь извлекают разбавленной азотной кислотою или из маточного раствора осаждают медь и палладий металлическим железом; затем разделяют эти металлы, после растворения их в кислотах, при помощи аммиака. Полученную родиевую соль для дальнейшей очистки растворяют в разбавленном растворе хлористого аммония и дают второй раз выкристаллизоваться; при этом получают совершенно чистую соль, которая не содержит никаких других платиновых металлов. Маточный раствор, из которого эта соль выкристаллизовалась, выпаривают досуха и прокаливают. В остатке получают почти чистый родий, который может содержать лишь следы других металлов *. Очищенная родиевая соль Rh_2Cl_3, $3NH_4Cl$, $3HO$[73] дает при прокаливании химически чистый серебристо-белый родий. Соль содержит 26,2 % металла.

* Подобным же образом можно выделить родий из нерастворимого остатка, который получается при растворении разложенного указанным способом остатка (а); этот остаток нужно только предварительно обработать аммиаком для извлечения хлористого серебра, которое получилось из тигля.

Полученная при приготовлении родия нечистая иридиевая соль содержит довольно много платины, немного родия и следы палладия и свинца, что может быть легко доказано при помощи иодистого калия. Для очистки этой соли в настоящее время я пользуюсь следующим методом, основанным на гетероморфизме различных степеней окисления хлоридов платиновых металлов и на их различном поведении по отношению к сероводороду,— методом, который значительно превосходит все прочие методы и даже предложенный Фреми и мною метод очистки при помощи сернистой кислоты. Я обливаю эту соль в фарфоровой кастрюле водой (на 1 унц соли 12 унцов воды)[69], довожу до кипения и понемногу прибавляю насыщенную сероводородом воду до тех пор, пока вся соль не растворится, образуя зеленоватую жидкость, которая становится молочной вследствие выделившейся серы. При этом никаких следов иридия в виде сернистого металла не осаждается, но весь труднорастворимый коричневый хлороиридат восстанавливается в оливково-зеленый хлороиридит с выделением серы. Весь свинец и небольшое количество платины удаляются в виде сернистых металлов. В жидкости сернистого водорода более не остается. После фильтрования жидкоств смешивается с концентрированным раствором нашатыря или в ней прямо растворяют порошковатый хлористый аммоний, благодаря чему выпадает почти весь хлороплатинат аммония, тогда как иридий и родий остаются в растворе. Концентрируя жидкость и оставляя ее стоять, удается удалить всю платину, так как платиновая соль почти не растворима в концентрированном растворе нашатыря. Затем раствор хлороиридита окисляют азотной кислотой, причем выпадает хлороиридат аммония в виде черного кристаллического порошка, тогда как примесь родия остается в растворе. Иридиевую соль отфильтровывают и для удаления последних следов родия промывают разбавленным раствором нашатыря. Иридиевая соль теперь уже настолько чиста, что никакими реагентами в ней не может быть обнаружено присутствие других платиновых металлов. Однако, для того чтобы быть в этом совершенно

уверенным, ее восстанавливают еще раз сероводородом по ранее указанному способу и заставляют постепенно выкристаллизовываться из раствора нашатыря. Получают довольно большие ромбические иглы, которые имеют с вышеупомянутой родиевой солью одинаковую форму и одинаковый состав Ir_2Cl_3, $3NH_4Cl$, $3HO$[74], являясь, таким образом, совершенно изоморфной с этой солью; только оливково-зеленая окраска этой соли отличает ее от вишнево-красной родиевой соли. Этим способом может быть совершенно очищен любой хлороиридат аммония. Подобным же образом ведет себя и калиевая соль.

По этому способу из 2 фунтов остатков путем однократной обработки хлором за восемь операций прокаливания я получил 5 унцов родиевой соли, $2^3/_4$ унца иридиевой соли и $^1/_2$ унца чистой платины. Выход палладия был очень незначителен.

Не стоит труда еще раз обрабатывать хлором остаток, так как выход получается очень незначительный; поэтому я пользуюсь для удаления мешающих кремневых соединений методом сплавления с селитрой и едким кали; операцию сплавления следует вести так, как это указано при обработке остатков (а). При этом обнаруживается присутствие рутения, который может быть получен в заметных количествах, правда несколько кропотливым способом, так как здесь мешает делу кремнезем. Получающиеся растворы при выпаривании обращаются в студенистую массу, трудно фильтруются, и если все выпарить досуха, то твердый кремнезем удерживает много металлов, вследствие чего необходимо эту массу солей обработать едким кали для того, чтобы извлечь кремневую кислоту. Из растворов, полученных путем сплавления, получают только платину, иридий и рутений, как сказано при описании способа обработки остатков (а). Сплавление с селитрой и едким кали необходимо повторять дважды, и всегда здесь приходится иметь дело с кремнекислотой, глиноземом, хромом, железом и медью. При этом остается более неразлагаемый этим способом остаток, который очень богат родием и который, после смешивания с по-

варенной солью и обработки хлором, очень легко может быть переведен в растворимое состояние; этот остаток, наряду с главной составной частью — окисью родия — содержит еще иридий и железо.

II

ИСПЫТАНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЧИСТОТУ

Эти испытания могут быть произведены как с металлами, так и с их растворами.

Платина

Здесь следует обращать внимание только на примесь *иридия*, редко *родия*. Металл растворяют в царской водке; чем он чище, тем легче растворяется. Остающийся черный нерастворимый остаток уже указывает на иридий. Однако сполна растворимая в царской водке платина может также содержать заметное количество иридия. Если такой раствор осадить нашатырем и маточный раствор нагреть с азотной кислотой, то жидкость не должна при этом окрашиваться в более темный цвет и не должна образовывать никакого темноокрашенного осадка; в противном случае платина содержит иридий. Чистая платина, при нагревании с азотной кислотой, до конца дает золотисто-желтый раствор и чистый, не окрашенный в коричневый цвет, хлороплатинат. При этом можно, однако, легко ошибиться, так как, если образуются несколько бо́льшие кристаллы хлороплатината, то они кажутся окрашенными в коричневато-желтый цвет. Однако при растирании они дают всегда лимонно-желтый порошок. Темная окраска жидкости здесь имеет решающее значение. Мне еще не встречалась продажная платина, которая выдержала бы это испытание.

Примесь *родия* в растворе узнается тем, что если к очень разбавленному раствору прибавить избыток едкого кали и затем несколько капель спирта, то, в случае присутствия родия, жидкость через некоторое время чернеет.

Если бы платина оказалась загрязненной *кремнием*, что имеется основ ие предполагать, то это загрязнение могло бы быть доказано дующим образом, при условии, что количество последнего н лишком мало. Растворяют платину в царской водке, собира нерастворимый остаток, выпаривают раствор досуха и снова растворяют в воде, содержащей соляную кислоту; нерастворившуюся часть собирают и вместе с прежним остатком кипятят с раствором едкого кали. Отфильтрованный раствор смешивают с раствором нашатыря. Если образуется белая муть, то это указывает на присутствие кремнезема.

Иридий

Иридий может быть загрязнен всеми платиновыми металлами.

а) *Платина*, присутствие которой наиболее обычно, особенно легко может быть доказана в растворе треххлористого иридия: если платина присутствует, то несколько капель раствора иодистого калия окрашивают жидкость в более темный цвет, тогда как чистый иридий не изменяется.

Далее, можно восстановить иридиевый раствор сероводородом и затем смешать его с концентрированным раствором хлористого аммония. Через некоторое время осаждается хлороплатинат аммония.

б) *Палладий* может быть открыт при помощи цианистой ртути, которая через некоторое время образует беловато-желтую муть (раствор должен быть совершенно нейтральным). Иодистый калий образует с палладием еще более сильное окрашивание, нежели с платиной[75].

в) *Рутений. 1) При помощи раствора аммиака.* К раствору четыреххлористого иридия в пробирке прибавляют несколько капель аммиака: жидкость вскоре окрашивается в темный пурпурово-красный цвет (чистый иридий становится бесцветным). Если присутствует большое количество рутения, то вместе с окрашиванием образуется также черный осадок. Эта реакция чрезвычайно любопытна, так как она не похожа ни на реакцию

с иридием, ни на реакцию с чистым рутением, который осаждается аммиаком в виде черного осадка, в то время как жидкость окрашивается в зеленоватый цвет. Если жидкость оставить долгое время стоять, то она окрашивается в темносиний цвет и дает с царской водкой постоянный синий хлорид, в котором нельзя открыть обычными реагентами ни иридия, ни рутения, так что если не знать происхождения этого хлорида, то его можно было бы принять за соединение нового металла. Так со мною и произошло, когда я впервые получил раствор, который имел эти свойства. Лишь после того, как я разрушил соль прокаливанием и полученный металл испытал сплавлением с различными веществами, я определил в нем как рутений, так и иридий. Тогда мне легко уже было воспроизвести эти реакции со смесями солей рутения и иридия *. *2) При помощи нагревания*. Если иридий не содержит рутения, то раствор его хлорида при кипячении не изменяется; если же он содержит незначительную примесь этого металла, то жидкость мутится и чернеет вследствие образования основной рутениевой соли. *3) При помощи сильного прокаливания металла с едким кали и селитрой* в платиновой ложечке на паяльной лампе. Если сплав облить дестиллированной водой, то желтоватая или оранжевая окраска раствора указывает на присутствие рутения. Эта проба превосходна для значительных количеств рутения; для малых же — она очень ненадежна и не может в этом отношении сравниться со второй реакцией при помощи кипячения.

г) *Родий. 1) При помощи едкого кали и спирта*. К иридиевой соли прибавляют раствор едкого кали и несколько капель спирта и оставляют стоять при обыкновенной температуре; если жидкость не изменяется, то она не содержит родия; черная же муть указывает на присутствие родия. *2) При помощи аммиака*. К раствору четыреххлористого или треххлористого иридия

* В этих реакциях мы находим объяснение противоречивым данным старых авторов. Вокелен говорит, что иридий осаждается аммиаком с синей окраской, Теннант— с пурпурово-красной. Первый имел дело с более чистым иридием, второй — с иридием, содержащим рутений.

прибавляют несколько капель аммиака. Если через некоторое время образуется слабая муть и грязно-желтый осадок, то присутствует родий; чистый иридий в продолжение долгого времени остается почти бесцветным. Эта реакция может происходить также и от железа, что, однако, легко может быть проверено при помощи железистосинеродистого калия; кроме того, при железе осадок образуется сразу и окраска его темнее. *3) При помощи раствора нашатыря.* Смешивают раствор четыреххлористого иридия с равным объемом концентрированного раствора нашатыря или растворяют нашатырь в испытуемой жидкости; затем все оставляют стоять несколько часов. Если отстоявшаяся жидкость над осадком окажется бесцветной или желтоватой, или зеленоватой, то родий отсутствует; если же окажется окрашенной в красный (rosenrothe) цвет, то в ней имеется родий. *4) При помощи кислого сернокислого калия.* Прокаливают одну часть металлического иридия с восьмью частями кислого сернокислого калия в платиновом тигле, растворяют сплав в кипящей воде, фильтруют и прибавляют аммиак; если жидкость остается бесцветной и прозрачной, то родия нет; светложелтая муть указывает на присутствие родия. Здесь точно так же железо может затемнить родиевую реакцию, так как оно дает сходную с ним реакцию; однако соответствующими реагентами на железо последнее может быть легко открыто.

д) *Осмий.* Присутствие этого металла может быть, по Берцелиусу, лучше всего доказано тем, что некоторое количество иридия вносят на платиновой пластинке в пламя спиртовой горелки, причем более сильное свечение той части пламени, которая находится ближе всего к металлу, указывает на присутствие осмия.

Родий

Родий должен быть исследован главным образом на примесь:

а) *Иридия*, так как он образует изоморфные с этим металлом соли, которые могут кристаллизоваться вместе во всевозможных пропорциях. Другими металлами родий мог быть

только тогда загрязнен, если бы он был получен при помощи ранее употреблявшихся методов. Лучшими реагентами для иридия являются: *1) Едкое кали.* Если к родиевому раствору прибавить раствор едкого кали, то образовавшийся желтый осадок не должен изменяться при нагревании, и жидкость должна иметь лимонно-желтый цвет. Если же родий содержит незначительную примесь иридия, то осадок получается зеленоватый и находящаяся над ним жидкость окрашивается в зеленый цвет или, при большем содержании иридия,— в синий. Эта реакция чрезвычайно чувствительна и обнаруживает малейшие следы иридия. *2) Раствор хлористого аммония.* Нагревают раствор родия в течение некоторого времени с азотной кислотой и затем прибавляют концентрированный раствор хлористого аммония; через некоторое время, если присутствовал иридий, осаждается черный порошок хлороиридата аммония, который в белой фарфоровой чашке очень легко может быть замечен.

б) *Платины*, которая может быть легко обнаружена при помощи иодистого калия, причем, в случае присутствия платины, раствор становится коричневым, тогда как цвет чистого родия не изменяется.

в) *Свинца* — редкой примеси, некоторое количество которой, однако, я встретил в первых порциях кристаллизации родиевых солей. Свинец очень легко обнаруживается при помощи иодистого калия в виде желтого иодистого свинца, но в этом соединении он не обнаруживается серной кислотой, что чрезвычайно любопытно.

г) *Рутения.* Эта малострашная примесь может быть доказана при помощи аммиака и едкого кали аналогично иридию, а именно: если к раствору, содержащему рутений, прибавить аммиак или едкое кали, то при нагревании не осаждается чистый, лимонно-желтый гидрат окиси родия, а получается некрасивый, зеленовато-серый осадок; отстоявшаяся же, прозрачная жидкость окрашена не в синий или зеленый цвет, как при загрязнении иридием, а в желтый (отличие иридиевой примеси от

рутениевой). Далее, если к родиевому раствору прибавить уксуснокислого свинца, то получается грязнофиолетовый осадок, если присутствует рутений, и розово-красный, если родий чистый. Подобную же реакцию, хотя и не с такой сильной окраской, дает так же и примесь иридия.

Рутений

Рутений благодаря самому способу его получения, может быть загрязнен только осмием и иридием.

а) *Осмий* в металле может быть открыт по способу, применяемому Берцелиусом, при помощи нагревания в пламени спиртовой горелки. Для растворов я мог подыскать только следующую единственную реакцию: смешивают рутениевый раствор с избытком аммиака, на один объем жидкости два объема аммиака, и нагревают. Оставаясь прозрачной, жидкость приобретает коричневую окраску, и только через некоторое время из нее выделяется немного окиси, сама же жидкость при этом остается коричневой. Чистый рутений, обработанный таким образом, выделяет гидрат окиси рутения, причем жидкость становится почти бесцветной, лишь с небольшим намеком на желтоватую окраску.

б) *Иридий*, в более или менее значительных количествах может быть открыт при помощи ранее указанного при описании иридия метода. Малые количества этого металла могут быть только с трудом доказаны. Я знаю только одну реакцию, которая, правда, требует продолжительного времени, но при помощи которой можно обнаружить присутствие иридия. Смешивают рутениевый раствор с избытком аммиака и кипятят жидкость, примерно в течение 20 мин.; затем смесь оставляют стоять. После того как жидкость станет прозрачной и простоит 24 часа, она принимает фиолетовую или синюю окраску, вполне определенно указывающую на присутствие иридия.

Палладий

Палладий если и может быть загрязнен, то только платиной, так как платина при известных условиях также осаждается цианистой ртутью. Если к палладиевому раствору прибавить

концентрированный раствор нашатыря, то в случае присутствия платины скоро выпадает осадок хлороплатината аммония.

Осмий

У осмия благодаря способу его получения, менее всего следует опасаться примесей; я всегда получал его чистым и поэтому не имел никаких поводов к тому, чтобы выискивать способы его испытания, которые доказывали бы примесь других металлов.

В приведенной выше сводке было обращено внимание только на загрязнение платиновых металлов друг другом, как на ту часть химии платиновых металлов, на которую до сих пор обращалось мало внимания. Что же касается прочих примесей обычных металлов, то испытание на них может быть осуществлено при помощи известных методов. Однако здесь в качестве примесей могут встречаться только хром, железо и медь.

III

РЕАКЦИИ ЧИСТЫХ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Реакции растворов платиновых металлов в учебниках аналитической химии не всегда даны правильно, вероятно потому, что авторы не всегда работали с чистыми металлами. Эти загрязнения, как это можно видеть из примера иридия, загрязненного рутением, настолько изменяют первоначальную реакцию металлов, что ни тот, ни другой не могут быть открыты обычными средствами. Поэтому представляется чрезвычайно важным установить реакции чистых металлов и затем уже изучать те изменения, которые претерпевают эти первоначальные реакции от примесей металлов той же группы. Только таким способом и будет возможно из хаоса необычных явлений, с которым нам приходится иметь дело при точном исследовании платиновых остатков, найти правильный выход и в случае, если там оказался бы еще новый металл, открыть его. Поэтому я пройду здесь всю шкалу реакций для того, чтобы можно

было видеть, в каких случаях мои исследования совпадают с исследованиями других химиков и в каких они отклоняются. При этом я буду следовать тому порядку, который избрал г. Розе[47] в своем учебнике аналитической химии, но исключу некоторые менее важные реагенты, например углекислые щелочи, которые, в общем, действуют как свободные основания, и вместо них включу более существенные, как например, дубильная кислота, роданистый калий и уксуснокислый свинец.

При реакциях с растворами платиновых металлов крайне необходимо после прибавления реактива не только оставлять стоять испытуемую жидкость при обыкновенной температуре, но и нагревать ее до кипения, так как некоторые реагенты, которые при обыкновенной температуре совершенно не действуют, при нагревании до кипения дают превосходнейшую реакцию, и тем более это следует делать, что соединения платиновых металлов с хлором совсем не так легко разлагаются, как хлориды других металлов; так, кислородными кислотами обычным способом они едва разлагаются; и даже щелочи действуют на них очень медленно. Здесь я подвергну исследованию лишь хлориды платиновых металлов, ибо только они имеют значение для практики, так как при переведении в растворимое состояние эти металлы всегда получаются в форме хлоридов. Небольшое количество известных до сих пор кислородных солей для практики имеют лишь второстепенный интерес.

Родий

Для опытов применялись две соли: хлорородиат натрия Rh_2Cl_3 $3NaCl$ $24HO$[76] и аммониевая соль Rh_2Cl_3 $3NH_4Cl$ $3HO$[77].

Раствор обладает темной малиново-красной с фиолетовым оттенком окраской; при нагревании окраска изменяется и переходит в слегка коричневатую. Это явление ближе разбирается в главе VI.

1. *Действие щелочей.* а) *Едкое кали.* Если к довольно концентрированному раствору одной из вышеуказанных солей

прибавить очень небольшое количество раствора едкого кали, то сперва через некоторое время образуется кристаллический вишнево-красный осадок, который представляет собой смесь гидрата окиси родия и хлорородиата калия $Rh_2Cl_3 + 2KCl + 2HO$[78]. После продолжительного стояния или тотчас при нагревании жидкость становится желтой и выпадает лимонно-желтый гидрат окиси родия. В растворе остается еще много родия, так как эта окись растворима в едком кали. Если же к родиевому раствору прибавить сразу большой избыток раствора едкого кали, то никакого осадка не образуется и красная жидкость постепенно окрашивается в лимонно-желтый цвет, остается прозрачной и из нее ничего не осаждается, даже при нагревании. Если в этот раствор пропускать хлор, то выпадает черно-зеленый гидрат двуокиси родия, который обладает свойствами перекиси, растворяется в соляной кислоте с темно-зеленой окраской и при нагревании переходит, с выделением хлора, в обыкновенный красный хлорид. Если к родиевому раствору прибавить избыток едкого кали так, чтобы все осталось в растворе, и прибавить несколько капель спирта, то образуется при обыкновенной температуре черный осадок, который ближе еще не исследован, но который, по всей вероятности, должен быть восстановленным родием. Эта реакция является характерной для родия, так как, хотя некоторые другие металлы при подобных условиях и дают эту реакцию, однако она происходит лишь при нагревании. Об этом отношении родия к едкому кали нельзя ничего узнать, если читать данные других химиков. Из этих данных вполне ясно видно, что в руках этих химиков был родий, содержащий иридий. Однако и такой родий дает довольно хорошую родиевую реакцию, если только прибавлять очень немного едкого кали и затем оставить стоять некоторое время без нагревания. Хотя осадок получается и не столь красивым лимонно-желтым, однако его все же можно признать за осадок гидрата окиси родия.

б) *Аммиак.* Явления те же самые, что и с едким кали, только аммониевая соль не выпадает, но по прошествии некоторого

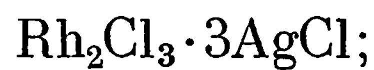
времени красная жидкость мутнеет, затем становится лимонно-желтой и из нее точно так же выпадает гидрат окиси родия. Берцелиус принял этот осадок за соединение указанного окисла с аммиаком, чего не произошло бы, если бы он его проанализировал. Это не что иное, как гидрат окиси, к которому примешана небольшая часть аммиачного хлористого родия, в чем я убедился неоднократными анализами. Аммиачный хлористый родий представляет собой растворимое в воде сильное основание, которое я получил при помощи указанного позднее метода. Жидкость, из которой была осаждена аммиаком окись родия, окрашена в яркожелтый цвет и содержит еще много родия в растворенном состоянии в форме аммиачного хлористого родия или, что более вероятно, в виде аммиачной окиси родия, которая представляет собой сильное основание и разлагает при нагревании аммоний с выделением аммиака, причем сама переходит в хлористое соединение, или в хлороаммиакат. Вот почему, если жидкость выпарить досуха, то получается масса, из которой вода извлекает хлористый аммоний, в то время как труднорастворимый лимонно-желтый кристаллический аммиачный хлористый родий $Rh_2Cl_3 + 5NH_3$[79] остается. Действие аммиака на родиевую соль следующее: он осаждает родий так же, как и другие металлы из их хлористых соединений, причем образуется хлористый аммоний; образовавшаяся окись отчасти осаждается, отчасти соединяется с избытком аммиака, образуя основание, которое позднее действует, как это было указано выше, на хлористый аммоний, и наконец выделяется в виде труднорастворимого соединения. Эта малая растворимость подтверждает только что высказанный взгляд, так как если бы аммиак непосредственно связывался с хлористым родием, то он должен был бы, благодаря этой малой растворимости, выделиться сразу же, при начале реакции. Это действие аммиака на хлористый родий является, до известной степени, основным типом действия его на хлориды прочих платиновых металлов, на хлорную и хлористую платину, на хлористый палладий, на треххлористый и четыреххлористый иридий

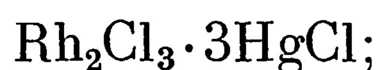
и, вероятно, также на хлористые соединения рутения и осмия. Если на эти хлороаммиакаты подействовать окисью серебра, то в растворе получаются основания. Из низших хлористых соединений с аммиаком путем прямого действия хлора могут быть получены высшие хлористые металлоаммиакаты и из этих последних действием окиси серебра — соответствующие основания.

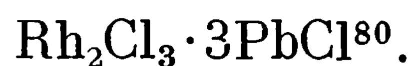
Если прибавить немного аммиака к разбавленному родиевому раствору, то почти все растворяется и лишь незначительная муть указывает на образование осадка. При выпаривании этот раствор нацело переходит в аммиачный хлорид родия. Если к раствору родиевой соли прибавить спирт, то никакого восстановления не происходит ни при обыкновенной температуре, ни при нагревании.

2. *Бура и фосфорнокислый натрий* по своему действию на родиевые соли примыкают к едкому кали; при обыкновенной температуре они хотя и осаждают окись, но только после довольно продолжительного времени, зато при нагревании — тотчас. Но они не растворяют образовавшихся осадков, которые содержат следы кислот этих солей. Бура является лучшим осадителем для родия, причем весь родий выпадает в осадок. Эти соли действуют, по всей вероятности, благодаря тому, что они распадаются на кислые соли и освобождающаяся часть едкого натра действует как едкое кали.

3. *Азотнокислое серебро и закись ртути*, а также *уксуснокислый свинец* реагируют подобным же образом. Образуются красные осадки, в которых щелочной металл двойной родиевой соли замещается этими металлами. Мы получаем, таким образом, следующие соединения:


$$Rh_2Cl_3 \cdot 3AgCl;$$


$$Rh_2Cl_3 \cdot 3HgCl;$$


$$Rh_2Cl_3 \cdot 3PbCl$$ [80].

Хотя эти осадки еще не анализированы, однако нет никакого сомнения, что их состав таков, потому что аналогичного же состава хлористая соль иридия, которая изоморфна с родиевой солью и ведет себя так же, как последняя, дает такие же соединения, которые, будучи проанализированы, показали тот же самый состав.

4. *Иодистый калий* изменяет красную окраску в желтую, причем раствор кажется менее окрашенным; только спустя продолжительное время, через несколько часов, жидкость постепенно темнеет и по прошествии дня выпадает черно-коричневый осадок иодистого родия. При нагревании образование этого осадка происходит тотчас.

5. *Железосинеродистый и железистосинеродистый калий* действуют подобным же образом, причем сначала они не производят никакого изменения. и лишь через некоторое время красная окраска изменяется в желто-коричневую; при нагревании образуется более темная зелено-коричневая окраска.

6. *Роданистый калий* окрашивает раствор в шафранно-желтый цвет; при кипячении никакого изменения не происходит.

7. *Муравьинокислый натрий* сначала обесцвечивает раствор, при нагревании же легко восстанавливается родий.

8. *Сернокислое железо закисное* не восстанавливает при нагревании родия, но только окрашивает жидкость в желтый цвет.

9. *Дубильная кислота* при нагревании с раствором родия не дает заметной реакции.

10. *Сероводород*. Если смешать раствор родиевой соли с двойным объемом сероводородной воды, то сначала красная окраска превращается в коричневато-желтую; только спустя довольно долгое время (12 часов) осаждается небольшое количество сернистого родия. Если же жидкость нагреть, то тотчас выпадает большая часть родия в виде черного Rh_2S_3[81]. Жидкость окрашена в слабожелтоватый цвет. Если пропускать сероводород, то только через продолжительное время происходит помутнение и выпадает сернистый родий.

11. *Сернистый аммоний*, если он уже желтый, не образует сначала никакого осадка; затем жидкость обесцвечивается, далее появляется желтая муть и позднее выпадает коричнево-красный сернистый металл. При нагревании этот коричнево-красный осадок выпадает сразу из раствора.

12. *При сплавлении* металлического родия *с кислым сернокислым калием* получают массу, которая в горячем состоянии темнопурпурово-красная, при охлаждении становится светложелтой. Из раствора этой массы в воде аммиак осаждает почти весь родий в виде светложелтого гидрата окиси родия. Перевод родия в растворимое состояние этим способом является очень хлопотливым и требует громадного количества сплавлений до тех пор, пока не растворится весь родий.

13. *При сплавлении с едким кали и селитрой* родий превращается в кофейно-коричневую двуокись, которая не изменяется при обработке кислотами и нерастворима в них. Щелочи на нее также не действуют.

14. При испытании *с фосфорной солью* при помощи паяльной трубки родий дает бесцветный перл, в котором заметен белый металлический скелет. Попутно, чтобы не возвращаться обратно к этой пробе при других металлах, я должен заметить, что все платиновые металлы ведут себя таким же образом и не дают окрашенных стекол.

Иридий

Для опытов хлороиридит натрия Ir_2Cl_3 3NaCl 24HO[82], получение которого будет изложено позднее, был переведен при помощи азотной кислоты в хлороиридат для того, чтобы получить более концентрированный раствор, так как калиевая соль последнего очень трудно растворима. Найденные мною уклонения в свойствах иридия по отношению к старым данным уже были ранее мною опубликованы. Поэтому если здесь я еще раз и повторяю уже сказанное, то делаю это ради полноты и лишь

с той целью, чтобы дополнить мои прежние данные. Раствор этой соли имеет темную коричнево-красную окраску; в разбавленном состоянии он желтый.

1. *Действие щелочей*..а) *Едкое кали*. Действие едкого кали на иридий является совершенно своеобразным и уклоняющимся от общего правила, а именно: при этом происходит восстановление коричневого хлорида в оливково-зеленый треххлористый иридий, с образованием хлорноватокислого калия. Этим объясняется до сих пор невыясненный вопрос об обесцвечивании иридия при действии щелочей. Если к концентрированному раствору хлорного иридия прилить избыток едкого кали, то сначала получается темный вишнево-красный, кристаллический, очень тонко раздробленный осадок хлороиридата калия, который, однако, позднее растворяется с оливково-зеленой окраской, не оставляя коричневого остатка (в аналитической химии Розе упоминается об этом осадке; однако он может происходить только от примесей). При нагревании жидкость становится светлее, почти бесцветной, затем принимает красную, фиолетовую окраску и, наконец, с поглощением кислорода, из нее выпадает синий гидрат окиси иридия. Если к иридиевому раствору, обесцвеченному едким кали, прибавить несколько капель спирта, то при обыкновенной температуре он остается неизмененным, при нагревании же, однако, тотчас выпадает весь иридий в виде черного осадка.

б) *Аммиак* с иридиевым раствором дает то же самое явление, как и едкое кали, с той только разницей, что здесь не образуется хлорноватистой соли и процесс расщепления здесь сложнее. Здесь точно так же происходит аналогичное изменение окраски и поглощение кислорода, а так же и выделение синего окисла; однако в жидкости, так же как и при родии, образуется соединение гидрата окиси иридия с аммиаком, представляющее собой сильное основание, хлористое производное которого, однако, из этого раствора путем выпаривания получено быть не может, так как к нему примешивается гидрат окиси иридия. Другим способом, который более подробно будет разобран в главе

«Платиновые основания», я получил из треххлористого иридия аммиачное соединение $Ir_2Cl_3 + 5NH_3$, и из последнего — основание $Ir_2O_3 + 5NH_3$[83].

2. *Бура и фосфорнокислый натрий* действуют как едкое кали: происходит обесцвечивание, однако при обыкновенной температуре осадка не образуется; лишь после продолжительного кипячения раствор окрашивается в синий цвет, и наконец также выпадает синяя окись иридия, которая содержит часть тех кислот, из которых состоят эти соли. Благодаря этому свойству буру можно употреблять в качестве реактива для отделения родия от иридия; она раньше мною и применялась для этого; однако мой новый метод делает все прочие методы излишними.

3. *Азотнокислое серебро.* Эту удивительную и особенно характерную для иридия реакцию я точно описал в своем прежнем сообщении и старался объяснить происходящие при этом явления: а именно: от реактива в иридиевом растворе образуется темносиний осадок, который быстро обесцвечивается и после этого имеет состав Ir_2Cl_3, $3AgCl$[84].

4. *Азотнокислая закись ртути.* От этого реагента образуется светлый охрово-желтый (не коричневый) осадок, который состоит из Ir_2Cl_3, $3Hg_2Cl$[85]. В оливково-зеленом растворе треххлористого иридия образуется точно такой же осадок.

5. *Уксуснокислый свинец* образует коричневатый осадок, в котором содержится весь иридий. Вероятно, это соединение состоит из $Ir_2Cl_3 + 3PbCl$[86].

6. *Иодистый калий* сначала обесцвечивает раствор; далее, спустя продолжительное время, жидкость становится темнее и через 24 часа осаждается иодистый иридий. При нагревании это соединение образуется сразу.

7. *Железистосинеродистый калий* обесцвечивает иридиевый раствор. При нагревании образуется желтовато-белая муть.

8. *Железосинеродистый калий* не производит никакого изменения; при нагревании раствор принимает желто-зеленую окраску без образования какого-либо осадка.

9. *Цианистая ртуть* сначала не производит изменения окраски; лишь при нагревании происходит обесцвечивание.

10. *Роданистый калий* не изменяет раствора.

11. *Дубильная кислота* очень быстро восстанавливает раствор четыреххлористого иридия в треххлористый; далее, даже при нагревании, не происходит никакого изменения.

12. *Муравьинокислый натрий* восстанавливает иридий при нагревании.

13. *Сернокислое железо закисное* при нагревании обесцвечивает раствор, не восстанавливая металла.

14. *Сернистый водород* сразу обесцвечивает раствор четыреххлористого иридия, причем последний с выделением серы переходит в треххлористый. Это — лучший восстановитель. Если раствор кипятить, то сернистый иридий не осаждается, и лишь спустя продолжительное время выпадает немного этого соединения. Это свойство характерно для иридия; оно находит себе аналогию в свойствах рутения, который точно также восстанавливается, но только из треххлористого в двуххлористый. Хлориды прочих платиновых металлов не переводятся при этом в низшие хлористые соединения, а прямо осаждаются.

15. *Сернистый аммоний* ведет себя так же, как и сернистый водород, с той только разницей, что при нагревании образует светлокоричневую муть и такого же цвета осадок; хотя осажденный сернистый иридий и растворяется в сернистом аммонии, однако при нагревании этот осадок всегда вновь появляется.

16. Иридий *при сплавлении с едким кали и селитрой* образует черную массу, которая по охлаждении и растворении в воде образует синюю жидкость. Эта реакция не всегда удается. Нужно брать много едкого кали и не слишком много селитры, так как синий основной иридиат калия не растворим в растворе селитры. Однако синяя реакция всегда происходит, если нерастворимый остаток облить азотной кислотой и нагреть.

17. *Расплавленный кислый сернокислый калий* не растворяет иридия.

Осмий

Хлороосмиат калия в растворе обладает светлой лимонно-желтой окраской и является наименее окрашенным из растворов всех платиновых металлов.

Так как из всех платиновых металлов осмий может быть легче всего получен в чистом состоянии, то нужно было бы думать, что здесь не может произойти никаких уклонений в реакциях; однако, несмотря на это, в своих опытах я обнаружил некоторые различия от тех данных, которые имеются в аналитической химии Розе. Так как нельзя предположить, чтобы такой точный химик, как Розе, который, конечно, часто проделывал эти реакции, мог ошибиться или что он работал не с чистыми материалами, то я не могу дать какого-либо объяснения этому обстоятельству, ибо я также применял для своих опытов совершенно чистую кристаллизованную в виде больших октаэдров осмиевую соль, которая была приготовлена из совершенно чистой осмиевой кислоты.

Реакции

По моим опытам	По опытам Розе
1. Действие щелочей. а) Едкое кали. Если прибавить к возможно более концентрированному осмиевому раствору едкого кали, то жидкость мутнеет и из нее выпадает желто-коричневый хлороосмиат калия, так как эта соль труднее растворима в растворе едкого кали, нежели в воде, и от едкого кали не сразу разлагается. При нагревании начинается растворение и разложение соли; жидкость становится прозрачной и бесцветной, затем синей и, наконец, из нее внезапно выпадает черный гидрат окиси осмия[87]. Если осмиевый раствор обработать большим избытком раствора едкого кали, то и здесь происходит помутнение вследствие выделения осмиевой соли, и при нагревании этот раствор ведет	Эти реакции хорошо совпадают с данными Розе

По моим опытам	По опытам Розе
себя так же, как и прежний, но только здесь видно, что выделяющийся окисел имеет синий цвет, так как здесь он распределяется в большом количестве жидкости. Если к такому раствору осмиевой соли в едком кали прибавить несколько капель спирта, то при обыкновенной температуре редукции не происходит.	
б) Аммиак. Если к осмиевому раствору прибавить несколько капель аммиака, то никакой реакции не происходит; при нагревании же тотчас выпадает черный окисел[88], часть которого остается в растворе. Если к осмиевому раствору сразу прибавить много аммиака, то жидкость остается неизмененной и прозрачной; однако через некоторое время появляется белая муть. Если теперь нагреть, то жидкость окрашивается в более темный цвет и из нее выпадает грязный беловато-желтый осадок, вероятно представляющий собой соединение хлористого осмия с аммиаком, из которого может быть получено соответствующее осмиевое основание.	Также совпадает с данными Розе
2. Бура и фосфорнокислый натрий действуют одинаково: сначала реакция не происходит, через некоторое время выпадает окись осмия[89]; при нагревании реакция происходит тотчас	То же самое у Розе
3. Азотнокислое серебро образует темный оливково-зеленый осадок, который содержит весь осмий, так как отстоявшаяся жидкость бесцветна. Если сюда прибавить аммиака, то хлористое серебро растворяется и выпадает кирпично-красный кристаллический осадок (по всей вероятности, мелко раздробленный хлороосмиат аммония)	По Розе, черный осадок, который от аммиака становится красновато-коричневым, от азотной кислоты принимает первоначальную черную окраску

По моим опытам	По опытам Розе
4. *Азотнокислая закись ртути* дает светлый коричневато-красноватый осадок, который точно также содержит весь осмий	По Розе, — желтоватобелый осадок
5. *Иодистый калий* быстро окрашивает раствор в более темный цвет, который позднее принимает, без образования осадка, темную пурпурово-красную окраску, не изменяющуюся также при нагревании. Эта реакция очень характерна для осмия.	По Розе, — сначала никакой реакции, затем — черный осадок и синяя окраска
В последних трех реакциях заключается главное различие моих данных от данных Розе, в остальных реакциях эти данные более или менее совпадают.	
6. *Уксуснокислый свинец* не дает никакой реакции. Это чрезвычайно важная проба, так она дает очень верный критерий относительно чистоты моего препарата, ибо все прочие платиновые металлы, за исключением платины, дают с этим реагентом обильные осадки	
7. *Железистосинеродистый калий* при обычной температуре не дает реакции, при нагревании же сначала вызывает хромово-зеленое, затем темносинее, как при железных солях, окрашивание	Как и у Розе, только он не заметил синего окрашивания
8 *Железосинеродистый калий* точно так же сначала не дает реакции, при нагревании же образуется темнозеленое окрашивание	Точно также и у Розе
9. *Цианистая ртуть* сначала не производит изменения, при нагревании же появляется зеленая окраска и наконец черный осадок	За исключением черного осадка то же самое и у Розе
10. *Роданистый калий* окрашивает раствор лишь немного темнее	
11. *Дубильная кислота* сначала не реагирует, при нагревании жидкость окрашивается в темносиний цвет (что очень характерно, так как эта кислота не действует, кроме рутения, ни на один платиновый металл)	Розе не делал этого опыта

По моим опытам	По опытам Розе
12. *Муравьинокислый натрий* восстанавливает металл при нагревании	То же самое и у Розе
13. *Сернокислое закисное железо* производит обесцвечивание, а при сильном нагревании — восстановление, однако с трудом	У Розе — редукции нет
14. *Сернистый водород* при обыкновенной температуре сначала не производит изменения, и только позднее наступает окрашивание в коричневый цвет и выделение сернистого осмия. При нагревании тотчас же выпадает обильный черный сернистый металл. В жидкости еще содержится растворенный осмий в виде хлорида. Последний также может быть далее разложен при обработке большим количеством сероводорода; при нагревании, однако, полного осаждения достигнуть очень трудно. Из этого видно, что H_2S иначе относится к хлористому осмию, чем к четыреххлористому иридию, который восстанавливается им до треххлористого.	То же самое у Розе

15. *Сернистый аммоний* образует только небольшое помутнение, делая жидкость более темной. При нагревании осаждается сернистый осмий, который мало растворим в сернистом аммонии; однако жидкость всегда содержит в растворе осмий.

При большом избытке сернистого аммония сначала не происходит осаждения, а образуется только более сильное окрашивание; затем постепенно выпадает сернистый металл; однако жидкость остается более темноокрашенной, нежели в предыдущем опыте.

16. Если сплавить осмий *с селитрой и едким кали* в платиновой ложечке на паяльной горелке, то получится черный с красноватым оттенком сплав, который при охлаждении становится почти бесцветным. Если растворить этот сплав в воде, то получается коричневато-красный раствор, который содержит осмит или осмиат калия.

Рутений

О реакциях рутения я уже сообщал ранее; здесь, ради полноты, я хочу повторить сказанное и добавить еще некоторые реакции, которые очень характерны. Для этих реакций применялся раствор хлорорутената калия $Ru_2Cl_3 + 2KCl$[90], который обладает цветом тинктуры опия (Tinctura opii crocata) и который по цвету нельзя отличить от раствора хлористого палладия.

1. *Действие щелочей.* а) *Едкое кали* нацело осаждает рутений в виде черного осадка, хотя отстоявшаяся жидкость обладает зеленой окраской; если же жидкость профильтровать, то она проходит сквозь фильтр бесцветной и совершенно не содержит растворенного рутения. Отсюда следует, что в мелко раздробленном состоянии гидрат закиси рутения обладает зеленой окраской.

б) *Аммиак* ведет себя так же, как едкое кали, только при нем часть рутения остается в растворе. Если смешать рутениевый раствор с большим избытком аммиака, то все растворяется с зеленовато-коричневой окраской; при нагревании выпадает окись; однако желто-окрашенная жидкость содержит еще много растворенного рутения, так как если к этой жидкости прибавить сернистого аммония, то осадок не выпадает, при прибавлении же соляной кислоты выпадает коричневый сернистый рутений.

2. *Бура и фосфорнокислый натрий* осаждают окись рутения при нагревании; последняя соль осаждает уже при обычной температуре.

3. *Азотнокислое серебро* образует черный осадок, который постепенно обесцвечивается, причем жидкость становится красной (rosenroth). Аммиак растворяет осажденное хлористое серебро и осаждает черную окись рутения.

4. *Азотнокислая ртуть закисная* образует красный (rosenroth) осадок, тогда как отстоявшаяся прозрачная жидкость имеет коричневую окраску.

5. *Уксуснокислый свинец* дает темный, почти черный, пурпурово-красный осадок, а отстоявшаяся прозрачная жидкость над ним окрашена в красный (rosenroth) цвет. Эта реакция очень характерна.

Из этих реакций следует, что рутений при обработке последними тремя реагентами ведет себя не так, как остальные платиновые металлы, которые нацело ими осаждаются, в то время как здесь часть рутения всегда остается в растворе.

6. *Иодистый калий* сначала не производит изменения, и лишь через некоторое время или при нагревании выпадает черный иодистый рутений Ru_2J_3[91], который был проанализирован.

7. *Железистосинеродистый калий* сначала обесцвечивает раствор, который при нагревании становится хромово-зеленым.

8. *Железосинеродистый калий* образует красно-коричневое окрашивание.

9. *Цианистая ртуть*. Сначала не происходит никакой реакции; лишь через несколько часов жидкость окрашивается в хромово-зеленый цвет, и через 24 часа — в синий. Присутствие иридия делает эту реакцию более интенсивной. Если сразу по прибавлении реагента раствор прокипятить, то синяя окраска не образуется, но выпадает черный осадок.

10. *Роданистый калий*. Сначала реакции не происходит, затем наблюдается покраснение и переход в темное пурпурово-красное окрашивание; при нагревании эта окраска переходит в великолепнейшую фиолетовую окраску. Это одна из лучших реакций на рутений, так как роданистый калий почти совершенно не реагирует с прочими платиновыми металлами. Очень жаль, что эта прекрасная реакция не удается, если рутений смешан с другими платиновыми металлами, иначе у нас было бы прекрасное средство для того, чтобы легко открыть рутений в смеси этих металлов. Только в том случае, если рутения очень много, примерно одна треть или половина от общего количества, эта реакция происходит.

11. *Дубильная кислота* при обычной температуре не

действует; при нагревании разбавленные растворы принимают сине-зеленую окраску.

12. *Муравьинокислый натрий и сернокислое закисное железо* при нагревании обесцвечивают рутениевые растворы, но не восстанавливают до металла.

13. *Металлический цинк* окрашивает раствор в индиго-синий цвет, затем выпадает рутений и жидкость становится бесцветной.

14. *Сернистый водород.* Если пропускать газ в концентрированный раствор трехлористого рутения, то сначала не происходит никакого действия, лишь через некоторое время осаждается светлоокрашенный сернистый рутений (вероятно, смесь серы и черно-коричневого сернистого рутения), который в течение операции становится все темнее и темнее, в то время как раствор принимает темносинюю окраску. С сероводородной водой нельзя с достаточной ясностью наблюдать эту реакцию, так как раствор становится слишком разбавленным. Хотя через несколько часов и выпадает черно-коричневый сернистый рутений, однако отстоявшаяся жидкость имеет лишь слабый намек на синеватую окраску.

15. *Сернистый аммоний* тотчас осаждает рутений в виде сернистого металла, однако в растворе еще остается некоторая часть рутения.

16. *При сплавлении с едким кали и селитрой* получается черно-зеленая масса, которая растворяется в воде с оранжево-желтой окраской и образует с азотной кислотой черный осадок.

17. Если раствор хлорорутената калия в воде оставить некоторое время стоять, то жидкость мутнеет, становится черной, и из нее выпадает черная хлорокись. Это разложение наступает тотчас, если раствор нагреть.

Палладий

Для опытов употреблялся раствор чистого хлористого палладия, который подобно раствору хлористого рутения обладает вяжущим вкусом и померанцево-желто-коричневой окраской,

так что этот раствор нельзя в этом отношении отличить от рутениевого раствора.

1. *Действие щелочей.* а) *Едкое кали* осаждает коричневый гидрат закиси, который растворим в избытке реактива, но при нагревании снова выпадает.

б) *Аммиак*, прибавленный в избытке, не производит осадка, но образует бесцветную жидкость, которая при насыщении соляной кислотой дает желтый осадок хлористого палладозамина. Небольшое количество аммиака образует кристаллический мясо-красного цвета осадок хлораммиаката, который растворяется в аммиаке с образованием бесцветной жидкости.

2. *Бура и фосфорнокислый натрий* действуют так же, как едкое кали, хотя сначала и не происходит реакции; однако через некоторое время выпадает желто-коричневый гидрат закиси. Если раствор нагреть, то весь палладий выпадает в виде желатинозного осадка гидрата закиси, причем осадок этот нерастворим в избытке реактива. Бура представляет собой самый лучший осадитель для палладия.

3. *Азотнокислое серебро* дает бело-желтый осадок.

4. *Азотнокислая закись ртути* образует черно-серый осадок.

5. *Уксуснокислый свинец* образует желтоватый осадок, растворимый в избытке реактива.

6. *Иодистый калий* действует на палладий сильнее всего, так как ни один платиновый металл не осаждается так легко, как палладий, который при этом выпадает в виде черного иодистого палладия.

7. *Железистосинеродистый калий.* От этого реагента палладиевый раствор принимает хромово-зеленую окраску; при нагревании все превращается в темнозеленую твердую массу.

8. *Железосинеродистый калий* окрашивает раствор в более темный коричневый цвет; при нагревании все превращается в темнокоричневый твердый студень.

9. *Цианистая ртуть* образует известный желтовато-белый слизистый осадок цианистого палладия, который легко растворим в кислотах и аммиаке.

10. *Роданистый калий* не производит почти никакой реакции, даже при нагревании.

11. *Дубильная кислота* не производит изменения.

12. *Муравьинокислый натрий* чрезвычайно легко восстанавливает палладий при нагревании.

13. *Сернокислое железо закисное* восстанавливает хлористый палладий, но лишь при длительном кипячении.

14. *Сернистый водород* тотчас же осаждает палладий в виде сернистого палладия. Из всех платиновых металлов палладий легче всего и наиболее полно осаждается сероводородом, что особенно важно для анализа.

15. *Сернистый аммоний* дает черный осадок сернистого палладия.

16. *В расплавленном кислом сернокислом калии* палладий растворяется так же, как и родий, причем в горячем состоянии образуется красная, а при охлаждении — желтая масса.

Платина

Реакции платины являются наиболее точно установленными, однако несмотря на это, я имею еще кое-что добавить, что не лишено значения для характеристики этого металла.

1. *Действие щелочей.* а) *Едкое кали.* В концентрированных растворах хлорной платины едкое кали образует желтый осадок хлороплатината калия, который в избытке реактива, в особенности при нагревании, хотя и трудно, но растворим. При длительном кипячении осаждается некоторое количество желто-коричневого, содержащего калий, гидрата окиси платины. Если к платиновому раствору, содержащему едкое кали, прибавить несколько капель спирта, то жидкость не изменяется ни при обыкновенной температуре, ни при кипячении, и лишь при продолжительном стоянии, после кипячения, выпадает очень небольшое количество восстановленной платины. Это отно-

шение очень характерно, так как все прочие платиновые металлы при этих условиях осаждаются, если их нагревать.

б) *Аммиак*. Действие аммиака на хлорную платину еще недостаточно выяснено, несмотря на то, что этим вопросом занимался ряд химиков (Фишер, Кен, Лоран и Жерар)[92]. Если к концентрированному раствору хлорной платины прибавить небольшое количество аммиака, то выпадает хлороплатинат аммония, растворимый в избытке реактива. Если же сразу прибавить много аммиака, то никакого осадка не образуется, и желтая жидкость при продолжительном нагревании, если взято очень много аммиака, становится бесцветной. В этой жидкости находится платиновое основание, вероятно PtO_2, $2NH_3$[93], которое, однако, оттуда в чистом состоянии выделено не было. Дело в том, что эта жидкость дает белые кристаллические осадки с большинством кислот, как-то: с HNO_3, H_2SO_4, $H_2C_2O_4$, $H_2C_4H_4O_6$ и даже с углекислотой, если ее долгое время пропускать через жидкость. Эти осадки анализировались мною с результатом, который очень близко совпадал с составом солей, полученных Раевским, и который показал, что они, таким образом, являются соединениями хлороаммиаката платины $PtCl_2 + 2NH_3$[94] с солями платинусодержащего основания PtO_2, $2NH_3$[95],— соединениями, в которых последняя соль преобладает, т. е. превышает на несколько эквивалентов один эквивалент первой соли. Может быть в будущем мне удастся таким способом получить чистое основание и этой соли. Существование такого основания уже доказано Жераром другим способом*. Если к платиновому раствору, обесцвеченному аммиаком, прибавить соляной кислоты, то выпадает белый кристаллический осадок, который представляет собой хлороаммиакат платины, вероятно такой формулы: $PtCl_2$, $2NH_3$, или же он является хлористым соединением основания $Pt2NH_3 + Cl_2$[97]. Из этих отношений видно, что хлорная платина по отношению к аммиаку обладает большим сходством с хлористым палладием, хлористым родием и треххлористым иридием.

* Такое основание встречается также в солях Гро[96].

2. *Бура и фосфорнокислый натрий* не осаждают платиновый раствор даже при кипячении.

3. *Азотнокислое серебро* дает светложелтый осадок, причем из раствора выпадает вся платина.

4. *Азотнокислая закисная ртуть* дает кирпично-красный осадок.

5. *Уксуснокислый свинец* не дает ни цветной реакции, ни осадка.

6. *Иодистый калий* сразу же окрашивает платиновый раствор в темный пурпурово-красный цвет; позднее выпадает черная иодистая платина, особенно быстро при нагревании.

7. *Железисто- и железосинеродистый калий* реагируют как едкое кали, причем они осаждают хлороплатинат калия. Если эти растворы нагреть, то первый реагент образует темную хромово-зеленую жидкость, последний — грязнокоричнево-зеленую.

8. *Роданистый калий* окрашивает платиновый раствор лишь немного темнее, причем образуется роданистая платина, которая легко растворима.

9. *Цианистая ртуть* не действует на хлорную платину.

10. *Муравьинокислый натрий* очень легко восстанавливает платиновый раствор при кипячении.

11. *Сернокислое железо закисное* при продолжительном кипячении нацело восстанавливает хлорную платину.

12. *Дубильная кислота* не действует ни при обычной температуре, ни при кипячении.

13. *Сероводородная вода* сначала не производит изменения, затем жидкость становится коричнево-красной от цвета образующейся хлористой платины (однако никакого осадка хлорида при этом не образуется), затем — темнокоричневой, и наконец выпадает коричнево-черная сернистая платина, в то время как неразложенная хлорная платина (не хлористая) остается в растворе. При нагревании сразу выпадает черно-коричневая сернистая платина.

14. *Сернистый аммоний* сразу образует коричнево-красный осадок сернистой платины, который хотя и растворим в избытке реактива, но с большим трудом.

После этого специального разбора реакций хлористых соединений платиновых металлов я позволю себе еще кое-что добавить об общих отношениях этих металлов.

Что касается растворения платиновых металлов в кислотах, то палладий стоит впереди всех, а именно: он растворяется, хотя и трудно, в концентрированной азотной кислоте, но зато чрезвычайно легко в царской водке. За ним следует в этом отношении платина, которая нацело, хотя и с трудом, растворяется в царской водке. Прочие металлы в компактном состоянии нерастворимы; в мелком, раздробленном, свежеосажденном состоянии растворимы очень трудно. Однако и эти нерастворимые металлы могут быть переведены в раствор, если они находятся в виде незначительной примеси к растворимому металлу, тогда как растворимые металлы становятся почти абсолютно нерастворимыми, если они точно также содержатся в нерастворимом металле, как незначительная примесь. Так, например, иридий, содержащий платину, никоим образом не удается освободить от платины при помощи кислот, что необходимо принять во внимание при количественном анализе. И даже очень легко растворимые металлы, как железо и медь, нельзя при таких условиях извлечь нацело. Что касается отношения едкого кали к растворам платиновых металлов, то для всех их оно если и не одинаково, то во всяком случае похоже, и различие это зависит только от неодинаковой растворимости окисей в этом основании. Поэтому некоторые из платиновых металлов более полно, другие менее полно выпадают в виде окисей из их растворов. Полученная окись всегда содержит до 5 % едкого кали. Осаждение лучше происходит при нагревании, нежели при обыкновенной температуре, отчасти потому, что хлориды при обыкновенной температуре только медленно разлагаются щелочами и отчасти потому, что окиси платиновых металлов так же, как и окиси хрома, выпадают из щелочного раствора при нагревании.

In statu nascendi они значительно растворимее, чем в отделенном уже состоянии, в котором большинство из них почти нерастворимо. Только окиси родия и палладия образуют исключение, так как они легко растворяются в едком кали. Совершенно своеобразным является действие едкого кали на четыреххлористый иридий, который им восстанавливается до треххлористого,— факт, который во всей химии не имеет аналогии.

Аммиак действует так же, как едкое кали, осаждая металл в виде окиси. Однако только часть этой окиси выпадает из раствора, тогда как другая часть остается в растворе в виде аммиачного соединения, представляющего собой сильное основание; часто при избытке аммиака совершенно ничего не выпадает. Если к такому раствору прибавить соляной кислоты, то образуется хлорид основания — хлороаммиакат данного металла, и если последний трудно растворим, то он выпадает, если же он хорошо растворим,— остается в растворе. Если обработанный аммиаком раствор металла выпарить, то образовавшееся основание разлагает при повышенной температуре хлористый аммоний с выделением аммиака, и в остатке остается хлористое соединение основания, или хлороаммиакат этого металла. Основание и хлористый аммоний могут при обыкновенной температуре находиться рядом друг с другом без разложения, при повышенной же температуре из хлористого аммония вытесняется аммиак. Наиболее характерным примером такого рода разложения является хлористый палладий, который исключительно легко вступает в такого рода соединения, затем следуют платина, родий, иридий и осмий. Рутений обладает наименьшей склонностью вступать в такие соединения, так как его окись менее всего растворима в аммиаке.

Следует отметить также действие сернистого водорода на хлориды платиновых металлов. Только хлористый палладий разлагается сероводородом сразу, остальные металлы при обыкновенной температуре — лишь спустя продолжительное время и не нацело. Очень быстро осаждение происходит при температуре кипения; однако таким образом трудно, если не невозмож-

но, осадить весь металл. Поэтому сероводород совершенно не пригоден для аналитических целей, хотя Берцелиус в некоторых случаях им пользовался. По способности осаждаться хлориды платиновых металлов идут в следующем порядке: палладий, рутений, родий, осмий, иридий (осмий из осмиевой кислоты нацело осаждается сероводородом). Замечательно действие H_2S на четыреххлористый иридий и треххлористый рутений: первый из них переводится сероводородом в треххлористый, последний — в двуххлористый,— очень важное свойство для открытия рутения и для получения чистого иридия. Эта реакция может быть применена также и для аналитических целей. Далее, важно отношение двойных хлористых солей к азотнокислому серебру, при котором обычно весь платиновый металл находится в образовавшемся осадке. Эти осадки представляют собой двойные соли, в которых щелочной металл первоначального раствора замещен серебром. В отдельных случаях происходит восстановление высших хлоридов в низшие, причем происходит различное изменение цвета, которое является очень характерным для некоторых металлов.

Подобно азотнокислому серебру действуют азотнокислая закись ртути и уксуснокислый свинец.

Иодистый калий действует на хлориды платиновых металлов одинаковым образом, но это действие сопровождается различными явлениями; всегда образуется соответствующее хлориду иодистое соединение, но у палладия разложение происходит тотчас, у платины несколько медленнее, а у прочих металлов очень медленно. При нагревании растворы ведут себя совершенно одинаково: сразу выпадает черный иодистый платиновый металл. Только осмий является исключением: иодистое соединение его остается в растворе с пурпурово-красной окраской.

Железистосинеродистый калий превращает хлориды платиновых металлов, по всей вероятности, в цианистые соединения, которые все бесцветны и легко растворимы, поэтому происходит обесцвечивание без образования осадка. При нагре-

вании, однако, эти соединения часто принимают зеленую или синюю окраску, чему я не в состоянии дать какое-либо объяснение. Роданистый калий действует, как предыдущая соль, только здесь вместо цианистых соединений образуются соединения родана, которые легко растворимы и более темно окрашены, нежели хлориды; поэтому наблюдается более темная окраска, без образования осадка. Изменение окраски рутения при этой реакции является особенно характерным для этого металла*. То, что при этом образуются роданистые соединения, доказывает отношение хлороплатината аммония к роданистому калию. Эта трудно растворимая соль чрезвычайно легко растворяется в теплом растворе роданистого калия, и при охлаждении выпадает красивейшая платиновая соль, роданидоплатинат калия $KCyS_2 + Pt, 2CyS_2$[98] в виде оранжево-красных шестисторонних таблиц.

Дубильная кислота действует только на два платиновых металла, а именно, на рутений и на осмий, причем она окрашивает их хлориды в синий цвет, вероятно вследствие восстановления. При сплавлении с едким кали и селитрой все платиновые металлы окисляются и, несомненно, переходят при этом так же, как и все прочие металлы, в их высшие степени окисления. Уже на основании этого данные Берцелиуса о том, что иридий переходит при этом в полуторную окись, неправильны; несмотря на это, указанный факт все же вошел во все новые учебники, хотя я уже 10 лет назад доказал, что при этом образуется иридиевая кислота IrO_3 — степень окисления, которую Берцелиус так же принял, но как основной окисел, что уже совершенно невероятно. Таким образом, мы находим, что платина при этом превращается в PtO_2, родий — в RhO_2, рутений — в RuO_3 и осмий — в OsO и OsO_4.

* Это изменение окраски может быть, вероятно, объяснено следующим образом: сначала, по всей вероятности, образуется (трех) роданид рутения, затем избыток роданистого калия действует на это соединение восстанавливающим образом и превращает его в двухроданистое, которое, вероятно, обладает фиолетовой окраской.

Муравьинокислый натрий восстанавливает растворы всех платиновых металлов, за исключением рутения. Сернокислое закисное железо осаждает в виде металлов только платину, палладий и осмий.

Кислый сернокислый калий в расплавленном состоянии растворяет только родий и палладий.

Наконец я хочу привести здесь еще раз те реакции, которые являются наиболее характерными для отдельных платиновых металлов (см. таблицу на стр. 181).

IV

ВИДОИЗМЕНЕНИЯ, КОТОРЫЕ ПРЕТЕРПЕВАЮТ ПЕРВОНАЧАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ОТДЕЛЬНЫХ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ОТ ПРИМЕСЕЙ ПРОЧИХ МЕТАЛЛОВ ЭТОЙ ГРУППЫ

Знакомство с этими видоизменениями чрезвычайно важно при работах с платиновой рудой и с ее остатками, так как оно предохраняет нас от ложных заключений относительно результатов наших исследований и не заставляет нас при каждом новом явлении сложными путями доискиваться до его причины. Эти видоизменения, как сказано, представляют собой те случаи, когда либо первоначальные свойства двух смешанных металлов настолько сильно видоизменяются, что ни один из них не может быть открыт, либо когда один металл может быть открыт, а другой нет, либо, наконец, когда реакция является средней между реакциями обоих металлов, причем тогда оба металла могут быть обнаружены. Только тогда, когда эти реакции проделаны, можно найти объяснения различных непонятных явлений, которые могут встретиться нам в процессе работы. Рутений главным образом оказывает модифицирующее влияние на реакции прочих платиновых металлов и в то же время сам он подвергается изменению этими металлами. И здесь также надо взять за правило то, что было сказано при предыдущих опытах, а именно, что испытания следует производить не только при обыкновенной температуре, но и при кипячении.

Платина	Палладий	Иридий	Родий	Осмий	Рутений
1. Светложелтого цвета осадок, образующийся от KCl и NH_4Cl	1. Цианистая ртуть — желтовато-белый осадок	1. Едкое кали — синее окрашивание и синий осадок	1. Раствор едкого кали со спиртом — восстановление	1. Дубильная кислота — синее окрашивание	1. Сернистый водород — синее окрашивание
2. Реакция с иодистым калием — красное окрашивание и осадок	2. Иодистый калий — черный осадок	2. Азотнокислое серебро — синий, скоро обесцвечивающийся осадок	2. Аммиак — лимонно-желтый осадок	2. Железистосинеродистый калий — синее и зеленое окрашивание	2. Роданистый калий — пурпуровое и фиолетовое окрашивание
3. Реакция с аммиаком в избытке — с образовавшимся раствором кислоты дают белые осадки	3. Отношение к аммиаку — красный и желтый осадок, бесцветная жидкость	3. Азотнокислая закись ртути — желтый осадок	3. Азотнокислое серебро — красный осадок	3. Иодистый калий — пурпуровое окрашивание, осадка нет	3. Уксуснокислый свинец — пурпурово окрашенный осадок
				4. Азотнокислое серебро — оливково-зеленый осадок	4. Сплавление с едким кали и селитрой — оранжево окрашенный рутенат калия
					5. Почернение раствора хлорида при кипячении

Для этих опытов равные количества растворов обоих платиновых металлов смешивались и затем исследовались реагентами; но там, где это было необходимо, были также приготовлены смеси и в других пропорциях.

Рутений и иридий

(В виде растворов солей $Ru_2Cl_3 + 2KCl$ и $IrCl_2 + KCl$[99] в равных количествах)

1. *Действие раствора едкого кали.* С небольшим количеством едкого кали раствор дает черный осадок, который позволяет заключить о присутствии рутения. При большом количестве едкого кали все растворяется с образованием зеленой жидкости, и лишь при нагревании выпадает рутений и одновременно гидрат полуторной окиси иридия; жидкость же остается бесцветной и не окрашивается в синий цвет. Присутствие рутения повышает осаждаемость окиси иридия и мешает образованию синей, характерной для иридия реакции, которая всегда происходит, если иридий чистый или если он содержит лишь незначительную примесь других металлов.

2. *Аммиак* в небольших количествах. Жидкость сначала обесцвечивается так, как если бы она содержала только иридий; затем происходит покраснение и, при известном отношении иридия к рутению (как 3Ir к 1Ru), образуется темная пурпурово-красная окраска. При нагревании красная окраска переходит в темносинюю и, после кипячения этой жидкости с соляной кислотой, образуется постоянный синий раствор, в то время как Ir и Ru, взятые в отдельности, при обработке подобным же образом соляной кислотой и аммиаком, становятся коричнево-красными. Эта реакция совершенно своеобразна и не позволяет открыть ни тот, ни другой металл по их первоначальным свойствам. Присутствие рутения здесь благоприятствует синей реакции аммиака на хлористый иридий, но здесь она наступает так быстро и с такой силой, как этого никогда не наблюдается при чистом иридии; кроме того, синяя окраска не исчезает от соляной кислоты, как при чистом иридии.

3. *Азотнокислое серебро.* При действии этого реагента не происходит ни иридиевой реакции, ни рутениевой, а образуется коричневый осадок. На основании того, что отстоявшаяся над осадком жидкость позднее становится красной (rosenroth), можно заключить о присутствии рутения.

4. *Азотнокислая закись ртути* не дает реакции ни на иридий (светложелтый осадок), ни на рутений (красный — rosenroth), но образуется грязнобелый осадок. При большом количестве иридия и небольшом количестве рутения получается желтый осадок, как при реакции на чистый иридий.

5. *Уксуснокислый свинец* дает пурпурово-красную реакцию рутения.

6. *Сернистый аммоний* дает через некоторое время пурпурово-красное окрашивание, которое при нагревании становится коричневым; одновременно выпадает сернистый металл.

7. Лучше всего рутений в этой смеси может быть открыт при помощи *роданистого калия*: происходит пурпурово-красное окрашивание, которое при нагревании переходит в фиолетовое. При большом количестве иридия и малом количестве рутения (как 10 к 1) эта реакция не происходит.

Рутений и платина

(Растворы $Ru_2Cl_3 + 2KCl$ и $PtCl_2$)[100]

1. *Едкое кали*, прибавленное в небольшом количестве, образует осадок хлороплатината калия, причем жидкость от одновременно образующейся окиси рутения чернеет; если затем прибавить больше едкого кали и нагреть, то все растворяется с коричневой окраской; при продолжительном кипячении, одновременно с полуторной окисью рутения, осаждается также и окись платины, и жидкость становится бесцветной. Рутений способствует осаждаемости окиси платины.

2. *Аммиак* вначале действует так же, как и едкое кали, если же прибавить больше аммиака, то все растворяется с образованием желтой жидкости, которая при нагревании принимает

слабозеленую окраску; при этом ничего не осаждадтся. Чистый платиновый раствор становится при этом бесцветным. Таким образом, присутствие платины затрудняет осаждение рутения аммиаком.

3. *Азотнокислое серебро* дает грязный, светлосерый осадок. В отстоявшейся жидкости рутений обнаруживают по красной (rosenroth) окраске.

4. *Азотнокислая закись ртути* образует темный, кирпично-красный осадок (реакция на платину).

5. *Уксуснокислый свинец* дает пурпурово-красную рутениевую реакцию.

6. *Железистосинеродистый калий* окрашивает раствор сначала темно, затем, при нагревании, образуется темное хромово-зеленое и позднее — зелено-синее окрашивание.

7. *Железосинеродистый калий* образует грязное оливково-зеленое окрашивание.

8. *Роданистый калий* сначала дает пурпурово-красную реакцию рутения, но при нагревании фиолетовой окраски не наступает.

Рутений и родий



($Ru_2Cl_3 + 2KCl$ и $Rh_2Cl_3 + 3NH_4Cl$) [101]

1. *Едкое кали*, прибавленное в небольшом количестве, не дает определенного осадка; образуется только слабое помутнение, и жидкость постепенно окрашивается в более чистый красный цвет. При нагревании выпадает светлый зеленовато-желтый, содержащий рутений, гидрат окиси родия и жидкость остается желтой. При большом количестве едкого кали все растворяется с зеленым цветом; при нагревании раствор мутнеет и выпадает небольшое количество черновато-серой окиси, в то время как жидкость остается окрашенной в оливково-зеленый цвет. Таким образом, родий способствует растворимости окиси рутения в едком кали.

2. *Аммиак* сначала не производит никакого изменения, затем красно-желтая жидкость превращается в зеленовато-

желтую, и наконец осаждается незначительный зелено-желтый осадок. При нагревании опять все растворяется с образованием зеленой жидкости, из которой позднее выпадает немного темноокрашенного окисла. Большое количество аммиака образует светложелтый прозрачный раствор, который при нагревании принимает зеленоватую окраску, и лишь спустя некоторое время выпадает нехарактерно окрашенный окисел в виде небольшого количества хлопьев. Таким образом, и здесь также окись родия способствует растворимости окиси рутения в аммиаке.

3. *Азотнокислое серебро* образует мясо-красного цвета осадок, который, будучи облит аммиаком, растворяется с коричневой окраской и, таким образом, не дает реакции ни на рутений, ни на родий.

4. *Азотнокислая закись ртути* дает светлый кирпичнокрасный осадок, который от аммиака чернеет благодаря выделению закиси ртути.

5. *Уксуснокислый свинец* образует светлый, грязнофиолетовый осадок, который нерастворим в аммиаке и не изменяется им.

6. *Железистосинеродистый калий* сначала образует грязножелтое окрашивание, затем при нагревании жидкость становится красной, черно-пурпуровой и наконец хромово-зеленой.

7. *Роданистый калий* сначала дает пурпуровую рутениевую реакцию, затем при нагревании — темнокоричневую непрозрачную жидкость.

Рутений и палладий


($Ru_2Cl_3 + 2KCl$ и $PdCl$)[102]

1. *Едкое кали.* Сначала образуется черная муть, и лишь при кипячении выпадают оба окисла, окрашенные в чернокоричневый цвет. Большое количество едкого кали растворяет все с образованием оливково-зеленой жидкости; при нагревании окислы выпадают, и жидкость остается бесцветной.

2. *Аммиак.* Небольшое количество прибавленного аммиака дает темножелтый, цвета охры, осадок, который похож на гряз-

ный хлороплатинат аммония; если теперь прибавить большое количество аммиака, то почти ничего не растворяется. Присутствие рутения, таким образом, препятствует растворимости палладиевого соединения в аммиаке. Если к раствору обоих металлов прибавить сразу много аммиака, то происходит полное растворение с желтой окраской, и лишь после продолжительного стояния осаждается немного желтовато-коричневатого осадка; в этом случае палладий способствует растворимости окиси рутения.

3. *Азотнокислое серебро* дает светложелтый, почти белый осадок; отстоявшаяся над осадком прозрачная жидкость имеет желтую окраску (следовательно, это — не рутениевая реакция); аммиак почти все растворяет.

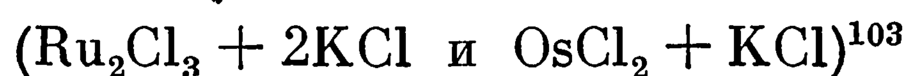
4. *Уксуснокислый свинец* дает пурпуровую рутениевую реакцию.

5. *Железистосинеродистый калий* образует сначала светлозеленое окрашивание, затем при нагревании — темное синезеленое; наконец все застывает в густой студень (палладиевая реакция).

6. *Роданистый калий* дает очень красивую пурпуровую окраску (рутениевая реакция); при нагревании фиолетовой окраски не появляется, но вместо нее образуется сильное помутнение с черно-коричневой окраской.

7. *Цианистая ртуть* образует сначала осадок чистого цианистого палладия; при нагревании осадок становится темнее и наконец принимает темнозеленую окраску, в то время как жидкость становится бесцветной.

Рутений и осмий



($Ru_2Cl_3 + 2KCl$ и $OsCl_2 + KCl$)[103]

1. *Едкое кали* образует незначительное помутнение с окрашиванием раствора в зеленоватый цвет; при нагревании выпадают оба окисла в виде черного осадка.

2. *Аммиак*, прибавленный в незначительном количестве, осаждает немного окиси рутения; большое количество аммиака

образует оливково-зеленый раствор, который при нагревании становится коричневым, и из него выпадает небольшое количество желтовато-коричневого осадка в виде слабой мути.

3. *Азотнокислое серебро* дает оливково-зеленую реакцию на осмий; в отстоявшейся жидкости по ее красной окраске (rosenroth) можно обнаружить присутствие рутения.

4. *Азотнокислая закись ртути* дает грязный фиолетово-красный осадок.

5. *Уксуснокислый свинец* дает пурпурового цвета реакцию на рутений, которая, однако, благодаря присутствию осмия, не так чиста и имеет грязный темнокрасный цвет.

6. *Железистосинеродистый калий* сначала обесцвечивает раствор, затем при нагревании окрашивает его в хромово-зеленый цвет.

7. *Сернистый аммоний* образует незначительный осадок сернистого рутения; большое количество реагента ничего не осаждает, только окраска жидкости становится светлее. При нагревании выпадает сернистый рутений, однако бо́льшая часть последнего остается в растворе.

Палладий и платина

($PdCl$ и $PtCl_2$)[104]

1. *Едкое кали* производит сначала обесцвечивание, затем образуется осадок хлороплатината калия. При нагревании выпадает черная окись палладия.

2. *Аммиак*, прибавленный в небольших количествах, осаждает нечистый, светложелтый, почти беловатый хлороплатинат аммония. Большое количество аммиака образует белую муть и белый осадок, который при кипячении только медленно и не нацело растворяется. Эта реакция очень своеобразна и не идет ни с чистой платиной, ни с палладием, взятыми в отдельности.

3. *Азотнокислое серебро* образует грязно-желтого цвета осадок.

4. *Азотнокислая закись ртути* образует темный охрово-желтый осадок.

5. *Уксуснокислый свинец* не дает реакции.

6. *Железистосинеродистый калий* производит сначала обесцвечивание, затем осаждение хлороплатината калия; при нагревании происходит сначала растворение осадка, затем — хромово-зеленое окрашивание и наконец коагуляция.

7. *Цианистая ртуть* дает известный желтовато-белый осадок цианистого палладия, который даже при нагревании не изменяется. Вообще присутствие прочих платиновых металлов не только не препятствует осаждению цианистого палладия, но даже и при нагревании нисколько не изменяет осадка; исключение составляет рутений, который вызывает реакцию, указанную выше.

Палладий и иридий

($PdCl$ и $IrCl_2 + KCl$)[105]

1. *Едкое кали.* Сначала происходит обесцвечивание, затем при нагревании выпадают черного цвета окись палладия и окись иридия. Отстоявшаяся жидкость остается бесцветной и даже через некоторое время не принимает характерной для иридия синей окраски. Таким образом, присутствие палладия препятствует образованию при действии едкого кали синей реакции иридия и способствует осаждаемости окиси иридия.

2. *Аммиак*, прибавленный в небольших количествах, образует грязнобелый осадок. Большое количество аммиака образует белую муть, которая даже при нагревании не исчезает.

3. *Азотнокислое серебро* образует серо-коричневый осадок, причем, однако, темносиняя реакция на иридий обнаружена быть не может.

4. *Азотнокислая закись ртути* дает каштаново-коричневый осадок — среднее между желтым (иридий) и темносерым (палладий).

5. *Уксуснокислый свинец* дает темносерый, почти черный осадок (иридиевая реакция).

6. *Железистосинеродистый калий* сначала обесцвечивает раствор, затем образует изумрудно-зеленую окраску и наконец своеобразный для палладия сгусток.

Палладий и родий

($PdCl$ и $Rh_2Cl_3 + 3NH_4Cl$)[106]

1. *Едкое кали.* Желто-красная жидкость сначала окрашивается в красный, затем в желтый цвет; при нагревании осаждается темный мясо-красный осадок (очень своеобразный).

2. *Аммиак* сразу образует розовый осадок и жидкость над ним становится бесцветной, что показывает, что весь родий и палладий сразу выпали (очень характерно для этой смеси).

3. *Азотнокислое серебро* образует мясо-красного цвета осадок.

4. *Азотнокислая закись ртути* образует черно-серый осадок (реакция на палладий).

5. *Уксуснокислый свинец* дает желтоватый осадок, который при избытке реактива становится красным (родиевая реакция).

6. *Железистосинеродистый калий* сначала производит обесцвечивание, затем хромово-зеленое окрашивание, и наконец образуется сгусток.

Палладий и осмий

($PdCl$ и $OsCl_2 + KCl$)[107]

1. *Едкое кали* производит сначала обесцвечивание и слабую муть, затем, при нагревании, осаждение черной окиси осмия и окиси палладия.

2. *Аммиак* образует кристаллический грязножелтый осадок; при нагревании жидкость окрашивается в коричневый цвет без образования осадка. Большое количество аммиака сначала все растворяет, затем образуется белая муть и выпадает желтовато-зеленый осадок.

3. *Азотнокислое серебро* образует темный оливково-зеленый осадок (осмиевая реакция), который через некоторое время становится грязножелтым.

4. *Азотнокислая закись ртути* образует черно-серый осадок (палладиевая реакция).

5. *Уксуснокислый свинец* не реагирует.

6. *Железистосинеродистый калий* производит сначала обесцвечивание, затем появляется хромово-зеленая окраска, и наконец наступает коагуляция.

Иридий и платина


($IrCl_2 + KCl$ и $PtCl_2$)[108]

1. *Едкое кали* сначала вместе с обесцвечиванием образует красный осадок содержащего иридий хлороплатината калия, который при нагревании растворяется, причем выпадает синий, содержащий платину, гидрат окиси иридия. Жидкость остается бесцветной. Следовательно, присутствие платины препятствует появлению синей окраски жидкости.

2. *Аммиак.* Сначала также выпадает нечистый хлороплатинат аммония; при нагревании осадок теряет свою кристаллическую форму, становится хлопьевидным и грязножелтым. Большое количество аммиака все растворяет, и при нагревании образуется белый осадок (очень своеобразная реакция). Соляная кислота сначала растворяет осадок с желтоватой окраской, затем снова появляется белая муть.

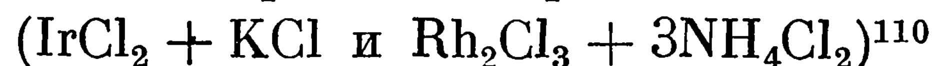
3. *Азотнокислое серебро* образует лиловый осадок (своеобразная реакция).

4. *Азотнокислая закись ртути* образует померанцево-желтый осадок (платиновая реакция).

5. *Уксуснокислый свинец* образует черно-коричневый осадок.

6. *Железистосинеродистый калий* производит сначала обесцвечивание и осаждение $PtCl_2 + KCl$[109]; затем, при нагревании,— хромово-зеленое окрашивание.

Иридий и родий


($IrCl_2 + KCl$ и $Rh_2Cl_3 + 3NH_4Cl_2$)[110]

1. *Едкое кали* сначала не производит изменения, затем появляется желтая окраска, и наконец образуется светложелтый

осадок гидрата окиси родия. При нагревании осадок окрашивается в грязный серо-зеленый цвет; жидкость остается бесцветной.

2. *Аммиак* действует как едкое кали; при нагревании все снова растворяется и позднее осаждается серо-зеленый осадок.

Большое количество аммиака растворяет все с образованием желтой жидкости, которая при кипячении становится бесцветной, и из нее ничего не выделяется (очень своеобразное свойство).

3. *Азотнокислое серебро* дает светлосерый с коричневатым оттенком осадок.

4. *Азотнокислая закись ртути* образует красновато-желтый осадок.

5. *Уксуснокислый свинец* образует темносерый с фиолетовым оттенком осадок.

6. *Железистосинеродистый калий* сначала обесцвечивает жидкость, которая позднее становится темнокоричневой и при нагревании — хромово-зеленой.

Иридий и осмий

($IrCl_2 + KCl$ и $OsCl_2 + KCl$)[111]

1. *Едкое кали* сначала обесцвечивает жидкость, не образуя осадка, затем, при нагревании, выпадает черная окись осмия и одновременно окись иридия; жидкость становится бесцветной и, даже спустя некоторое время, не окрашивается в синий цвет.

2. *Аммиак* ведет себя как едкое кали. Большое количество аммиака производит полное растворение; при нагревании жидкость окрашивается в коричневый цвет и выпадает коричнево-желтый осадок, раствор же остается коричневым.

3. *Азотнокислое серебро* дает черно-серый осадок.

4. *Азотнокислая закись ртути* образует желто-коричневый осадок.

5. *Уксуснокислый свинец* образует черно-серый осадок.

6. *Железистосинеродистый калий* действует как обычно, обесцвечивая, а затем образуя зеленую окраску.

Осмий и платина



($OsCl_2 + KCl$ и $PtCl_2$)[112]

1. *Едкое кали* осаждает в первую очередь $PtCl_2 + KCl$[113]. При нагревании соль растворяется с красноватой окраской, без выделения окиси осмия. Следовательно, присутствие платины препятствует осаждению окиси осмия едким кали.

2. *Аммиак* действует как едкое кали. Большое количество аммиака все растворяет с желтой окраской; при кипячении раствор не мутится, но при охлаждении образуется белая муть.

3. *Азотнокислое серебро* дает охрово-желтый осадок. Таким образом, реакции на осмий не происходит.

4. *Азотнокислая закись ртути* образует светлокоричневый с желтоватым оттенком осадок, причем весь металл осаждается.

5. *Уксуснокислый свинец* не дает реакции.

6. *Железистосинеродистый калий* сначала обесцвечивает, затем, при нагревании, дает сине-зеленое окрашивание.

7. *Дубильная кислота* при длительном кипячении образует зеленоватое окрашивание.

Осмий и родий



($OsCl_2 + KCl$ и $Rh_2Cl_3 + 3NH_4Cl$)[114]

1. *Едкое кали* сразу образует желтый осадок гидрата окиси родия, который при нагревании становится черным благодаря выделяющейся окиси осмия.

2. *Аммиак* действует как едкое кали. Большое количество аммиака все растворяет; при нагревании выпадает коричневая смесь обеих окисей, которая, вероятно, содержит некоторое количество хлористого аммиаката.

3. *Азотнокислое серебро* дает осмиевую реакцию, а именно, оливково-зеленый осадок.

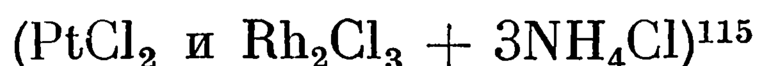
4. *Азотнокислая закись ртути* образует коричнево-красный осадок.

5. *Уксуснокислый свинец* дает родиевую реакцию, т. е. красный осадок.

6. *Дубильная кислота* при продолжительном кипячении образует синее окрашивание (осмиевая реакция).

7. *Железистосинеродистый калий* прежде всего обесцвечивает, затем, при нагревании, окрашивает раствор в темный зелено-коричневый цвет.

Платина и родий



($PtCl_2$ и $Rh_2Cl_3 + 3NH_4Cl$)[115]

1. *Едкое кали* дает осадок хлороплатината калия, который растворяется в избытке едкого кали и восстанавливается спиртом при обыкновенной температуре (родиевая и платиновая реакции одновременно).

2. *Аммиак* действует как едкое кали с той разницею, что со спиртом не происходит восстановления, а образуется красновато-белый осадок. Большое количество аммиака все растворяет; при нагревании выпадает желтый осадок.

3. *Азотнокислое серебро* дает грязножелтого цвета осадок (платиновая реакция).

4. *Азотнокислая закись ртути* образует красно-желтый осадок (платиновая реакция).

5. *Уксуснокислый свинец* выделяет красно-желтый осадок. Здесь мы имеем своеобразную реакцию, так как родий образует красный осадок, платина же совершенно не осаждается; следовательно, желтая окраска должна происходить от выпадения платины, чему способствует присутствие родия.

6. *Железистосинеродистый калий*, как всегда, обесцвечивает раствор; затем, при нагревании, образуется темнозеленое окрашивание.

Теперь из этих отдельных случаев можно сделать следующие общие выводы.

От присутствия других металлов платиновой группы первоначальные реакции отдельных хлористых соединений этих металлов видоизменяются, главным образом при действии на них щелочей, среди которых аммиак стоит на первом месте.

В некоторых случаях выпадению трудноосаждаемых окислов способствует присутствие легкоосаждаемых; в других случаях происходит обратное — трудноосаждаемый окисел способствует растворимости легкоосаждаемого. При аммиаке явления еще более усложняются тем, что здесь образуются основания, обладающие своеобразными цветами, смеси которых принимают необычные оттенки, как, например, это имеет место в смесях иридия с рутением.

Чрезвычайно любопытно то видоизменение, которое сообщает палладий реакциям других металлов; а именно: с избытком аммиака в большинстве случаев, как, например, в смеси с платиной, иридием и осмием, он дает белые осадки, тогда как ни с одним из указанных металлов, взятым в отдельности, этого явления наблюдать нельзя.

Реакция едкого кали на иридий, т. е. прекрасная синяя окраска раствора, по большей части в присутствии других металлов, нацело исчезает, если последние присутствуют в значительных количествах. Незначительные количества не мешают этой реакции и, что особенно любопытно, эта характерная реакция опять может наблюдаться, если лишь незначительное количество иридия находится в смеси с другим металлом.

Реакция с азотнокислым серебром — одна из лучших реакций на платиновые металлы и особенно характерная на четыреххлористый иридий благодаря образованию синего осадка — совершенно исчезает, если другие платиновые металлы примешаны к иридию в больших количествах; при небольшом количестве этих примесей, хотя реакция и наблюдается, однако не так ясно, как с чистым иридием. Наоборот, этот реагент почти всегда применим для открытия осмия, даже если присутствуют другие платиновые металлы. Реакция на рутений — черный осадок — даже при незначительных количествах примесей исчезает, хотя присутствие рутения всегда замечают благодаря красной (rosenroth) окраске отстоявшегося раствора; только присутствие платины представляет в данном случае исключение.

Реакции не менее важной азотнокислой закиси ртути видоизменяются лишь очень немного, так как обычно осадки имеют цвет смеси, которая должна образоваться из реакций отдельных металлов. Исключения представляют: смесь иридия с палладием, дающая осадок серо-коричневого цвета, который не может состоять из синего и темносерого цветов, смесь рутения с палладием, дающая светложелтый осадок, и смесь рутения с иридием — очень светложелтый осадок.

Уксуснокислый свинец почти всегда, для большинства смесей, остается неизменным реагентом на рутений, с которым он дает пурпурово-красный осадок. Попутно я позволю себе отметить некоторое сходство реакций на рутений с реакциями на железо, именно: темное окрашивание от уксуснокислых солей, сходные реакции с роданистым калием и в особенности большое сходство реакций нижеописанного рутениевосинеродистого калия с реакциями железистосинеродистого калия.

Железистосинеродистый калий действует на все смеси металлов почти совершенно одинаково, так как сначала происходит обесцвечивание, затем появляются более темные оттенки, и наконец при нагревании образуется во всех случаях хромовозеленое окрашивание, тогда как чистые металлы окрашиваются не совсем одинаково. Синяя реакция на осмий при помощи этого реагента видоизменяется от присутствия других металлов.

Сернистый водород и сернистый аммоний действуют на смеси так же, как и на растворы чистых металлов; только смесь рутения с иридием представляет исключение в том смысле, что от сернистого аммония она удивительным образом окрашивается в пурпурово-красный цвет.

V

О КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ ПЛАТИНОВОЙ РУДЫ И ЕЕ ОСТАТКОВ

Из сообщенного ранее можно уже усмотреть, что количественное определение отдельных металлов этой группы принадлежит к числу труднейших задач, так как здесь перед химиком

встают затруднения, подобные тем, которые возникают при анализе церитов, цирконов и танталитов, где приходится отделять друг от друга вещества с почти совершенно одинаковыми свойствами. Всем тем, что до сих пор известно по этому вопросу, мы обязаны заслугам бессмертного Берцелиуса, методы которого были настолько же остроумно придуманы, насколько необыкновенно искусно были выполнены. Однако эти образцовые анализы, за исключением содержания платины, не очень близки к истине, так как выделенные остальные металлы, а именно, иридий и родий, никоим образом не были чистыми; и так как эти металлы встречаются только в незначительных по отношению к платине количествах, то результаты анализов дают нам лишь неполное представление о содержании спутников платины в платиновой руде. Далее, если принять во внимание большое число операций, которым должна быть подвергнута эта руда, то приходится согласиться с моим мнением, тем более, что эти операции значительно увеличивают источники ошибок. Однако при теперешних наших еще недостаточных сведениях об этой группе металлов трудно придумать путь, который сделал бы возможным осуществить анализ платиновой руды с той точностью, которой мы можем достигать при анализах других минералов.

Поэтому если я здесь и предлагаю метод анализа, то только с той оговоркой, что он также имеет свои недостатки; однако он имеет также и то преимущество перед старыми методами, что благодаря упрощениям хода анализа в значительной мере исключаются источники ошибок. При этом способе я пробовал использовать мои сведения относительно химических свойств платиновых металлов и считал их постольку отвечающими цели, поскольку они давали мне удовлетворительные результаты. Следующие факты в особенности могут быть использованы для анализа платиновой руды: 1) нерастворимость в растворе хлористого аммония хлороплатината аммония и подобных ему солей иридия, осмия и рутения, а также хлорорутената аммония; 2) растворимость хлороиридита, хло-

randomized

родиата и хлоропалладита аммония в растворе нашатыря; 3) восстанавливаемость хлороиридата аммония в хлороиридит при действии сернистого водорода.

Для анализа выгодно применять более значительные количества платиновой руды, а именно 10 г, для того чтобы получить бо́льшие величины для находящихся в ней в незначительных количествах металлов.

Операции распадаются на две главных части: 1) растворение очищенной и отобранной руды в царской водке и 2) разделение отдельных металлов. Первую операцию я произвожу точно по указанию, данному Берцелиусом (Poggendorff's Annalen, Bd. XIII, S. 533), причем определяю также и количество осмия в дестиллате.

Для второй цели я избираю другой путь. Отделенный от остатка раствор платиновой руды выпаривается в фарфоровой чашке на водяной бане досуха и затем нагревается некоторое время на песчаной бане до 140—150°С для того, чтобы превратить четыреххлористый иридий в треххлористый. Затем прибавляют немного соляной кислоты и растворяют в воде; далее, к раствору прибавляют концентрированный раствор нашатыря и все переносят на взвешенный объемистый фильтр. Затем промывают разбавленным раствором нашатыря и под конец, от приставшего нашатыря,— 80%-ным винным спиртом. Высушенный хлороплатинат аммония далее взвешивается и вес его, за вычетом веса фильтра, отмечается. Затем берут несколько достаточных для анализа проб этой соли, определяют содержание платины и вычисляют общее количество последней. Полученная таким образом платина содержит лишь очень немного иридия и никаких других примесей. Растворяют затем восстановленную платину еще раз в царской водке, которая содержит избыток азотной кислоты. При этом получается нерастворимый остаток, который собирают на фильтре, хорошо промывают, затем сжигают вместе с фильтром и после восстановления в водороде взвешивают, вычитая известный вес золы фильтра. Полученное количество иридия пересчитывают на все количество

хлороплатината аммония. Для контроля можно сделать несколько таких определений. Растворенная платина почти совершенно чиста и содержит лишь следы иридия.

Маточный раствор, полученный после осаждения хлороплатината аммония, соединяется с промывными водами и смесь подвергается действию сильного тока хлора до тех пор, пока раствор не примет коричнево-красной окраски четыреххлористого иридия (в первоначальном растворе иридий находился в виде треххлористого). Затем упаривают на водяной бане до незначительного объема, и все выпаривают досуха при слабом нагревании. Растирают полученную массу солей в тонкий порошок и обливают его 80%-ным спиртом, переносят на фильтр и промывают спиртом до тех пор, пока он не станет протекать совершенно бесцветным. В этом растворе содержится все железо и вся медь, которые могут быть определены обычными способами; в нем содержатся лишь следы платиновых металлов.

Нерастворимая соль содержит все платиновые металлы за исключением осмия; рутений же находится в таком незначительном количестве, что он не может быть определен, поэтому при анализе его и не следует принимать во внимание. Эта соль затем извлекается разбавленным раствором нашатыря до тех пор, пока вначале красный раствор не станет протекать бесцветным. Этот раствор содержит весь родий и палладий, заключавшиеся в этой смеси солей; раствор выпаривается досуха, извлекается из чашки и завертывается в фильтровальную бумагу с известным весом золы. Остаток соли в чашке споласкивают водой в платиновый тигель и выпаривают досуха. На этот сухой остаток кладут завернутый в бумагу содержащий родий и палладий нашатырь и закрывают тигель крышкой, затем нагревают очень осторожно на простой спиртовой лампе до тех пор, пока не будет удалена бóльшая часть нашатыря, затем повышают нагревание до слабого каления и сгорания фильтра. В присутствии платиновых металлов фильтр сгорает очень легко. Затем восстанавливают в токе водорода и опре-

деляют вес обоих металлов. Далее их обрабатывают царской водкой, причем палладий растворяется, увлекая с собой небольшое количество родия. Этот раствор выпаривается почти досуха, прибавляется капля раствора едкого натра и затем осаждается цианистой ртутью. Хорошо промытый и высушенный осадок затем прокаливается, восстанавливается водородом, и вес его считается за вес палладия; вычитая вес последнего из веса смеси металлов, получают вес родия.

Наконец остается проанализировать последний остаток нерастворимой соли, который состоит только из иридия и платины. Его снимают с фильтра, смывают водой приставшую соль и нагревают до кипения, затем прибавляют столько сероводородной воды, сколько необходимо для того, чтобы превратить четыреххлористый иридий в треххлористый. Затем, не фильтруя, сильно выпаривают и смешивают все с концентрированным раствором нашатыря. Вся платина выпадает, и только иридий остается в растворе. Через некоторое время, когда вся платина осядет, раствор отфильтровывают от осадка, хорошо промывают последний концентрированным раствором нашатыря и выпаривают раствор вместе с промывными водами досуха. Высушенная соль обрабатывается подобно содержащему родий нашатырю, и полученный иридий взвешивается. Затем платиновая соль восстанавливается, и ее вес прибавляется ко всему вычисленному количеству платины. Точно также и количество полученного иридия пересчитывается на общее количество. Эту полученную теперь платину можно еще раз растворить в царской водке и, если останется иридий, присоединить его к общему количеству и вычесть из содержания платины*.

* Попутно я не могу не добавить еще несколько замечаний относительно получения сопровождающих платиновую руду прочих платиновых металлов. Крайне непрактично при работе в большом масштабе осаждать железом остальные металлы из маточного раствора, полученного после осаждения платины хлористым аммонием. При этом отказываются от выгоды иметь эти металлы уже в растворе и потом принуждены снова

Этот метод в некоторых частях страдает недостатками, которые трудно устранить, а именно, при определении родия и палладия, а также и иридия, из раствора, содержащего хлористый аммоний, получается сравнительно очень большое количество солей, при прокаливании которых неизбежны потери. Поэтому нужно всегда соль завертывать в бумагу и стараться производить удаление хлористого аммония при возможно более слабом нагревании. Несмотря на это, всякий, кто стал бы заниматься анализом платиновой руды, пойдет по предлагаемому мною, менее хлопотливому пути, который отнюдь не дает менее точных результатов, чем старые методы.

Анализ платиновых остатков является одной из труднейших и требующих большой затраты времени операций, так как здесь имеют дело не только с платиновыми металлами, но и с другими минералами, как-то: хромистым железняком, титанистым железняком и силикатами, которые затрудняют ход анализа и делают результаты еще более колеблющимися, чем в случае платиновой руды. Поэтому я обычно ограничивался анализом той составной части, которая извлекается путем обработки хлором и поваренной солью при прокаливании, не принимая во внимание нерастворимого остатка, хотя в последнем и остается еще незначительная часть платиновых металлов. Растертые в очень тонкий порошок платиновые остатки, смешивались с равным по весу количеством поваренной соли и обрабатывались в фарфоровой трубке влажным хлором при слабом калении. При этом бо́льшая часть осмия, в виде осмиевой

приниматься за их растворение, тратя на это и средства и труд, в то время как эти металлы очень просто могут быть получены из указанного раствора в чистом виде в форме двойных солей, если поступать таким образом, как это мною указано при описании количественного анализа платиновой руды. В большом масштабе этот метод разделения удается еще лучше, чем в малом, и перед другими методами он имеет то преимущество, что при нем удается извлечь из руды всю платину до последних следов; потому его и следует особенно рекомендовать тем учреждениям, в которых платина получается из руды в более крупном масштабе

кислоты, перегонялась в наполненные водой приемники. После троекратной повторной обработки хлором, больше ничего из платиновых металлов не удается получить в растворимом состоянии. Собранные вместе растворы, которые наряду с большим количеством поваренной соли содержат все платиновые металлы, но очень мало палладия и, кроме того, много железа и меди, сильно упаривались и обрабатывались хлором для того, чтобы часть треххлористого иридия, который всегда содержится в этих растворах, превратить в четыреххлористый. Этот раствор смешивается с концентрированным раствором нашатыря и оставляется некоторое время в покое. Вся платина, иридий, рутений и осмий выпадают, родий же, палладий, железо и медь остаются в растворе. Осадок собирают на фильтре и промывают водой, содержащей нашатырь. Очень небольшие количества родия и палладия в этих растворах весьма трудно определить. Удобнее всего восстановить их из этого раствора муравьинокислым натрием и затем разделить при помощи указанного выше способа. Из остального раствора определяют железо и медь. Смесь солей, не растворимую в растворе нашатыря, растворяют в кипящей воде, некоторое время кипятят и прибавляют несколько капель аммиака; осмий и рутений при этом выпадают. Они разделяются при помощи данного уже ранее мною способа. Остающийся раствор содержит еще платину и иридий, которые разделяются по способу, указанному при анализе платиновой руды. Этот метод анализа относится к остаткам (а); этот же метод анализа может быть применен так же и для остатков (б), хотя с менее удовлетворительным результатом, так как эти остатки труднее переводятся в растворимое состояние по указанному способу; до сих пор я еще не подвергал их анализу.

Ниже приводятся результаты некоторых анализов, которые были произведены отчасти по этому способу уже несколько лет назад.

I. Анализ уральской платиновой руды Гороблагодатских приисков:

Платины	85,97
Родия	0,96
Палладия	0,75
Осмия	0,54
Иридия	0,98
Железа	6,54
Меди	0,86
Извести	0,50
Нерастворимого остатка	1,60
	98,70
Потери	1,30
	100,00

II. Анализ американской руды:

Платины	81,02
Родия	1,98
Палладия	0,93
Иридия	0,98
Осмия	0,95
Железа	7,91
Меди	0,61
Извести	следы
Нерастворимого остатка	4,40
	98,78
Потери	1,22
	100,00

III. Анализ осмистого иридия в виде блестящих шестиугольных табличек:

Осмия	27,32
Иридия	55,24
Рутения	5,85
Платины	10,08
Родия	1,51
Железа	Только следы
Палладия	Только следы
Меди	Только следы
	100,00

IV. Анализ платиновых остатков (а):

Рутения	1,15	Составные части, переводимые в растворимое состояние путем обработки хлором
Родия	0,95	
Осмия	2,48	
Платины	2,54	
Иридия	15,91	
Железа	7,43	
Извести	0,63	
Магнезии	0,43	
Окиси хрома	28,81	Составные части, переведенные в растворимое состояние путем сплавления с едким кали
Закиси железа	23,—	
Глинозема	5,05	
Кремнезема	8,87	
Извести и магнезии	0,80	
Небольшой остаток платиновых металлов	—	
	98,05	
Потери	1,95	
	100,00	

Осмистый иридий анализировался по методу, который состоял в том, что руда сплавлялась в серебряном тигле с селитрой и едким кали и из полученной массы металлы выделялись согласно данным ранее указаниям, причем приходилось принимать во внимание также и рутений. Количество осмия было вычислено из потери при анализе прочих веществ. Весь осмистый иридий, который был у меня в руках, содержал всегда значительные количества платины и рутения. Эти анализы, в отношении встречающихся в небольших количествах платиновых металлов, дали мне только близкие к истине цифры, в то время как количество платины нужно считать довольно правильным. Мой метод имеет, следовательно, только то преимущество, что он более коротким путем приводит к достигавшейся ранее цели.

VI

О ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ РОДИЯ И СРАВНЕНИЕ ИХ СО СВОЙСТВАМИ ИРИДИЯ

При моих работах с родием и иридием, с большой степенью вероятности обнаружилось, что чистые металлы до сих пор были известны лишь в виде исключения, так как между данными Берцелиуса и моими наблюдениями встречаются значительные разногласия, которые я иначе объяснить не могу, как только тем, что раньше во многих случаях работали с родием, содержащим рутений или иридий; это также вытекает из опытов над реакциями этих металлов.

Если приготовлять родий из платиновых остатков путем сплавления их с кислым сернокислым калием, то родий получается свободным от платины, рутения, осмия и иридия, но зато он может содержать палладий, железо и медь, которые, впрочем, легко могут быть из него удалены. Однако указанная операция требует много времени и очень затруднительна; она дает лишь небольшие выходы и совершенно непригодна для извлечения всего родия. Действительно, после 10—20-кратного сплавления одной и той же порции остается еще много нерастворенного родия.

Другой метод, по которому платиновые металлы путем обработки хлором и поваренной солью переводятся в натриево-хлористые соединения и последние извлекаются спиртом для получения нерастворимого в спирту хлорородиата натрия, имеет известные недостатки, которые заключаются в том, что если количество содержащихся других металлов по отношению к родию велико, то растворимость родиевой соли в спирту увеличивается, и, таким образом, получается лишь небольшой выход этой соли; полученная соль оказывается нечистой и содержит в себе иридий. Действительно, если смесь солей выпарить досуха, то часть четырехлористого иридия переходит в треххлористый, двойная соль которого с хлористым натрием точно так же является нерастворимой в винном спирте, как и соль родия; кроме того, винный спирт и сам

является причиной образования этой соли, так как не очень легко и быстро превращает четыреххлористый иридий в треххлористый. Таким образом, этим способом, уже на теоретическом основании, нельзя получить чистой родиевой соли. Поэтому для получения чистой родиевой соли, необходимой для получения чистого металла, я и пошел по тому пути, который указан мною при описании платиновых остатков (б). Вначале я пользовался обычным методом Берцелиуса. Разложенная с поваренной солью масса извлекалась водой и раствор после выкристаллизовывания избытка поваренной соли выпаривался досуха; сухая соль затем настаивалась и отмывалась 80%-ным винным спиртом до тех пор, пока винный спирт не начинал протекать бесцветным. Спиртовой раствор, наряду с прочими платиновыми металлами, содержал также и значительную часть родиевой соли. Нерастворимая в спирту темно-красная масса солей растворяется в воде и из этого раствора выкристаллизовывался хлорородиат натрия в виде темных вишнево-красных, больших сдвинутых октаэдров или косых призм; последний растворялся в воде с прекрасной темной малиново-красной окраской и обладал всеми свойствами, которые ему придает Берцелиус. Однако при более точном испытании с помощью известных мне реагентов я обнаружил значительную примесь иридия. Эта примесь никоим образом не могла быть удалена промыванием спиртом, так как эта жидкость не растворяла даже и следов мелко растертой соли и оставалась совершенно бесцветной.

Этот факт привел меня к предположению, что, быть может, существует хлороиридит натрия, который имеет одинаковый состав и форму с родиевой солью и также является нерастворимым в винном спирте,—предположение, которое подтвердилось прямыми опытами с чистым иридием, из которого я получил эту соль. Эти данные послужили поводом к разработке способа получения чистого хлорородиата аммония для сравнительных опытов над иридием и родием и для получения чистого металла.

Первое, что я предпринял после получения чистого родия, это было повторение тех опытов, которые Берцелиус проделал для приготовления главнейших соединений родия.

Металл был обработан в шариковой трубке при слабом прокаливании сухим хлором, причем он очень быстро с раскаливанием и сильным увеличением в объеме соединялся с хлором и принимал при этом красную (rosenroth) с коричневатым оттенком окраску. Нагревание поддерживалось в течение часа. Красный хлорид родия вытряхивался и растирался в фарфоровой ступке. При этом он принимал несколько сероватый оттенок, что ясно доказывало, что здесь мы имели дело со смесью неразложившегося металла и его хлористого соединения. Порошок затем был снова обратно всыпан в трубку и еще раз прежним способом обработан хлором. Это попеременное растирание и обработка хлором были повторены еще 3 раза, и в последний раз смесь нагревалась в течение 2 часов. Одновременно каждый раз определялось увеличение в весе.

Результат был получен следующий:

1,514 г родия поглотили	в первый раз	. . . . 1,010 г хлора
	во второй »	. . . . 0,350 » »
	в третий »	. . . . 0,076 » »
	в четвертый »	. . . . 0,034 » »
	в пятый »	. . . . 0,039 » »

Так как при высыпании и обратном всыпании были неизбежны небольшие потери, то полученное соединение было проанализировано.

0,500 г вещества дали 0,252 г металла и 0,248 г хлора.

	В 100 частях	
	вычислено	найдено
$Rh_2 = 1304$	49,50	50,40
$Cl_3 = 1330$	50,50	49,60
2634	100,00	100,00

Таким образом, видно, что я близко подошел к формуле треххлористого родия Rh_2Cl_3[116] без того, чтобы даже с самого начала произошло какое-либо изменение окраски.

Точно также нет никакого основания предполагать, что после первого прокаливания образовалось соединение монохлорида с треххлористым родием — $2RhCl + Rh_2Cl_3$[117], как это сделал Берцелиус на основании своих опытов. Напротив, постоянная окраска прямо указывает на то, что здесь, кроме обыкновенного хлорида, ничего другого не образуется, так как у всех платиновых металлов мы привыкли получать различные окраски для различных степеней хлорирования; таким образом, если сначала образовалось бы такого рода соединение и лишь потом образовался бы трехх лористый родий, то этот переход мы должны были бы заметить по изменению окраски. Кроме того, уже сам по себе растертый продукт, полученный после первой обработки хлором, доказывает присутствие в нем непрореагировавшего металла. Таким образом полученный Берцелиусом из этого хлорида окисел $2RhO + Rh_2O_3$ является ничем иным, как смесью металла с окисью родия.

Также обстоит дело и с иридием, так как и этот металл постепенно поглощает хлор с неизменяющейся оливково-зеленой окраской до тех пор, пока не будет достигнут состав, близкий к трехх лористому иридию. Уже в прежних своих работах я обращал внимание на это обстоятельство и доказывал, что полученный Берцелиусом хлорид иридия представляет собой смесь металла с трехх лористым иридием. До сих пор, несмотря на все старания, мне не удалось получить ни иридиевого, ни родиевого монохлорида, что, впрочем, не доказывает, что они вообще не могут быть получены.

Полученный указанным выше способом трехх лористый родий представляет собой очень индиферентное вещество, которое подвергается действию лишь немногих веществ. Только при яркокрасном калении он восстанавливается до металла, и даже водород разлагает его при нагревании очень медленно. Такие кислоты, как концентрированная соляная кислота и царская водка, не растворяют его даже при кипячении. Концентрированный раствор едкого кали при кипячении в течение продолжительного времени окрашивает его в желтоватый цвет и

сообщает ему более пухлый вид. Если обработанный едким кали треххлористый родий после промывания кипятить с крепкой соляной кислотой, то растворяется лишь очень небольшое количество хлорида с красной окраской, тогда как бóльшая и нерастворимая часть принимает первоначальную окраску треххлористого родия. Это свойство также служит доказательством того, что полученный Берцелиусом из родия и хлора продукт содержал нечистый родий, потому что он вел себя совершенно иначе, чем мое соединение. То, что сказано о хлоридах, относится также и к смеси окислов, которые были получены Берцелиусом при прокаливании металлов на воздухе. Они также отнюдь не являются определенными соединениями, но представляют собой смесь переменных количеств неокисленного металла с окислами родия. Поэтому совершенно невозможно этим методом нацело перевести металл в окисное соединение какого-нибудь определенного состава, так как чистый родий при слабом прокаливании совсем не так легко поглощает кислород, как это до сих пор думали. Мои очень многочисленные наблюдения убедили меня в том, что родий, содержащий рутений, обладает в сильной степени указанным свойством и что рутений в этом отношении стоит впереди родия. Однако и в случае рутения всегда имеют дело со смесью металла и окисла.

Если родий прокалить с селитрой и едким кали, то, согласно Берцелиусу, он разбухает, переходя в кофейно-коричневую массу и превращаясь при этом в полуторную окись родия, которая после промывания водой и кислотами дает после высушивания зеленовато-серый гидрат полуторной окиси. Мне кажется, что этот опыт служит доказательством того, что применявшийся для него родий, по всей вероятности, был нечист, так как мои опыты, которые были сходны в общем, в частностях давали другие результаты. Я располагал значительно большим количеством материала, нежели Берцелиус, и поэтому я мог чаще повторять и контролировать свои опыты; 10 г совершенно чистого родия подвергались в течение часа красному калению

с 6 унцами селитры и одним унцом едкого кали в серебряном тигле. Сплавленная масса имела кофейно-коричневый цвет; она извлекалась сначала водой, затем соляной кислотой и наконец царской водкой; однако ничего не растворялось и окраска не изменялась даже после высушивания. Раствор едкого кали при кипячении также не действует на полученный продукт; обработанный им окисел остается, как и раньше, нерастворимым в кислотах*. После высушивания при 100°С он оказался безводным и содержал только 2,5% гигроскопической воды. При растворении этого окисла он принимал сероватую окраску, что заставило меня предположить, что окисление прошло не сполна и что еще остался свободный металл. Однако анализы дали мне результаты, которые соответствовали составу Rh_2O_3. Тогда, чтобы быть более точным, я подвергнул окисел повторному сплавлению с селитрой и едким кали и получил окисел совершенно одинакового с прежним цвета, который имел состав RhO_2 и оказался, таким образом, еще неизвестным окислом родия, имевшим одинаковый состав с высшими окислами других платиновых металлов. Наконец я сплавил гидрат окиси родия с едким кали и селитрой и получил совершенно одинаковый кофейно-коричневый окисел, который также имел формулу RhO_2. Все эти окислы для удаления связанного с ними

* Нерастворимость во всех растворителях сплавленного с селитрой и едким кали родия могла бы быть применена для аналитических целей как средство, которое позволяет отделить иридий от родия; этот способ разделения и был рекомендован мною в одном из прежних сообщений. Однако новые опыты убедили меня в непригодности указанного метода, так как и здесь, как и во многих других случаях, первоначальное свойство окиси родия — его абсолютная нерастворимость — благодаря присутствию иридия изменяется и окись родия, если и не сполна, то все же частично становится растворимой. По неосторожности 2,8 г чистого родия были всыпаны в сосуд, который содержал 8 г чистого иридия в виде порошка. Для того чтобы выделить родий из этой смеси, я сплавил ее с 60 г селитры и 10 г едкого кали, и после того как селитра была извлечена водой, я растворил все в царской водке, причем только 0,526 г окиси родия остались нерастворенными. В растворе можно было легко обнаружить присутствие родия.

едкого кали нужно было некоторое время настаивать с концентрированной азотной кислотою.

Так как мой окисел был безводным и постоянно сохранял свою коричневую окраску, то из зеленой окраски окисла Берцелиуса я должен заключить, что у него присутствовал в виде примеси иридий, так как его синяя окись дает с коричневой окраской окиси родия этот зеленый оттенок. Поэтому анализ окисла и мог дать формулу Rh_2O_3, даже если он имел состав RhO_2, так как вдвое более тяжелый иридий, перечисленный на родий, должен был уменьшить содержание кислорода.

Анализ окисла был произведен следующим образом. Взвешенный в платиновой лодочке окисел был вдвинут на середину стеклянной трубки, которая одним концом была соединена с аппаратом для получения сухого углекислого газа, другой конец ее был соединен с хлоркальциевым приемником. Окисел нагревался при равномерном токе углекислого газа до слабого каления. Появлялся только слабый налет водяных паров, которые были перегнаны в приемник. По охлаждении окисел сохранил неизменным свой цвет, потерял лишь воду и не потерял кислорода.

После взвешивания приемника и окисла последний был перенесен в другой подобный аппарат, в котором получался водород. Восстановление шло лишь очень медленно; нужно было нагревать в течение получаса на лампе с двойной тягой воздуха, пока не наступило полное восстановление и исчезновение водяных паров в трубке.

I. 1,000 г дали 0,028 г воды, 0,226 г кислорода, 0,746 г металла.
II. 0,945 г дали 0,028 г воды, 0,216 г кислорода, 0,703 г металла.

	В 100 частях		
	вычислено	найдено	
		I	II
Rh = 652	76,52	76,74	76,49
O_2 = 200	23,48	23,26	23,51
852	100,00	100,00	100,00

Гидрат окиси родия $Rh_2O_3 + 5HO$. Берцелиус описывает это соединение как вещество грязнозеленовато-серого цвета с желтоватым оттенком. Эти данные также указывают на то, что применявшийся для этой цели родий должен был содержать иридий, так как подобную окраску имеет окись родия, к которой примешана окись иридия.

Это соединение получается, если чистый хлорородиат натрия смешать с раствором едкого кали, без избытка последнего, и оставить в покое. Реакция наступает лишь постепенно; красная жидкость мутнеет, окрашивается в желтый цвет, и из нее выпадает темнокрасный осадок, который состоит из смеси гидрата окиси родия и хлорородиата калия. Через некоторое время последний также разлагается присутствующим избытком едкого кали и осадок принимает прекрасный лимонно-желтый цвет; однако еще большое количество окиси остается в растворе, сообщая последнему желтую окраску. Этот желтый осадок, по цвету очень похожий на хлороплатинат калия, должен быть хорошо промыт; после высушивания он представляет собой бледножелтый порошок. При нагревании он теряет воду и переходит в черную безводную окись, которая легко восстанавливается водородом при слабом нагревании. Он чрезвычайно легко растворим во всех кислотах и образует желтые некристаллические соли вяжущего вкуса. Он чрезвычайно легко растворяется в концентрированном растворе едкого кали, особенно в свежеосажденном, влажном состоянии, но при разбавлении водой частично выпадает обратно. Он всегда содержит 2—3% едкого кали.

Анализ был произведен по ранее указанному способу, причем, однако, металл перед взвешиванием должен был быть освобожден от едкого кали. Результаты анализов вычислены после удаления едкого кали:

I. 1,016 г дали 0,260 г воды, 0,142 г кислорода, 0,604 г металла.

II. 1,008 г дали 0,258 г воды, 0,140 г кислорода, 0,599 г металла.

	В 100 частях вычислено	найдено I	II
Rh·2 = 1304	60,19	59,45	59,42
O·3 = 300	13,84	13,97	13,88
HO·5 = 562,5	25,97	25,59	25,60
2166,5	100,00		

Если этот окисел в свежеосажденном состоянии растворить в едком кали и затем пропустить хлор, то через некоторое время выпадает студенистый черно-зеленый осадок, который содержит кислорода более, нежели окись, растворяется в соляной кислоте с зеленой окраской и при нагревании переходит с выделением хлора в обыкновенный красный треххлористый родий. Анализ этого интересного окисла не дал удовлетворительных результатов, так как значительное содержание едкого кали мешало исследованию. Я дважды повторял анализ, однако всегда с сомнительными результатами, которые, впрочем, показывали, что это не гидрат двуокиси RhO_2 + aq?, а соединение обоих известных окислов. Может быть, мне удастся при новом повторении опыта установить состав. Возможно, он таков: $Rh_2O_3 + RhO_2$, что очень близко подходит к результатам анализа.

Если раствор хлорородиата натрия осаждать аммиаком, избегая значительного избытка последнего, то наблюдаются те же самые явления и тот же результат, как и при едком кали: выпадает лимонно-желтый гидрат окиси родия, к которому примешано лишь небольшое количество хлороаммиаката. На основании свойств этого вещества Берцелиус сделал заключение, что оно должно быть соединением окиси с аммиаком, что уже по одному тому является неправдоподобным, что соединение окиси с аммиаком растворимо в воде и представляет собой сильное основание. Анализ установил его истинную природу: 1,004 г этого соединения дали 0,588 г металла, 0,020 г аммиака и 0,048 г хлора. Таким образом оно содержало 58,8% металла — почти столько же, сколько чистый гидрат окиси.

Далее предстояло исследовать двойные соли хлористого родия, так как в результате исследований Берцелиуса обнаружилась ненормальность их состава, причина которой была неясна, ибо в то время как натриевая соль имела формулу $Rh_2Cl_3 + 3NaCl$[118], калиевая и аммониевая соли были составлены по следующим формулам: $Rh_2Cl_3 + 2KCl$[119] и $Rh_2Cl_3 + 2NH_4Cl$[120]. Мои опыты совершенно точно, за исключением содержания воды, совпали с опытами Берцелиуса, однако обнаружился интересный факт, что существуют два ряда родиевых солей, из которых один соответствует натриевым солям, другой — калиевым. Это обстоятельство совершенно сглаживает указанную аномалию.

Эти ряды, таким образом, следующие[121]:

Первый ряд: $Rh_2Cl_3 + 3NaCl + 24HO$ (не 18 aq);
$Rh_2Cl_3 + 3KCl + 6HO$;
$Rh_2Cl_3 + 3NH_4Cl + 3HO$.

Второй ряд: $Rh_2Cl_3 + 2NaCl + aq$? (это соединение еще не получено);
$Rh_2Cl_3 + 2KCl + 2HO$;
$Rh_2Cl_3 + 2NH_4Cl + 2HO$.

Из совпадения моих анализов с анализами Берцелиуса следует, что как в этих солях, так в особенности и в тех солях, из которых он определил атомный вес родия, металл должен был быть чистым и что для других опытов им применялся родий, менее чистый.

Для получения обычной родиевой соли металл прежде всего обрабатывался при прокаливании в фарфоровой трубке хлором для того, чтобы его сначала превратить в хлорид; затем одна часть последнего смешивалась с двумя частями поваренной соли и во второй раз нагревалась с хлором. Этим способом лучше, нежели обычным способом, удается перевести металл в растворимое состояние, так как смесь в трубке очень легко плавится и хлор предварительно еще будет иметь время подействовать на металл; к расплавленному же веществу хлор имеет до-

ступ только с поверхности, так что при этом только одна треть или половина взятого металла переводится в растворимое состояние. Если же хлорид уже образовался, то переведение металла в растворимое состояние идет уже легко и только небольшая часть металла остается нерастворенной. Из раствора полученной массы очень легко выкристаллизовывается соль в виде больших трехклиномерных призм, которые очень блестящи и имеют темную вишнево-красную с черноватым оттенком окраску, легко растворимы в воде и совершенно не растворимы в спирте. При 50°С кристаллы плавятся в своей кристаллизационной воде, чрезвычайно легко выветриваются на воздухе, становятся непрозрачными и принимают темнокрасную (dunkelrosenroth) окраску. При полном выветривании они теряют 20 эквивалентов[122] воды и тогда плавятся лишь при калильном жаре; при белом калении восстанавливается металл. Эта соль содержит не 18, а 24 эквивалента[123] воды, если ее анализировать спустя лишь несколько часов после получения, после того как кристаллы по возможности будут освобождены от влаги путем вытирания сухим платком. Берцелиус промывал свою порошкообразную соль спиртом; при этом она, вероятно, могла потерять шесть эквивалентов[124] воды. Анализ соли дал следующие результаты:

I. 1,003 г вещества дали 0,358 г воды, 0,179 г хлора, 0,172 г родия и 0,296 г поваренной соли

II. 1,088 г дали 0,373 г воды, 0,193 г хлора, 0,189 родия и 0,320 г поваренной соли

III. 0,885 г потеряли при выветривании над H_2SO_4 0,310 г воды и затем еще при 200°С 0,063 г

	В 100 частях		
	вычислено	найдено	
		I	II
Rh·2 = 1304	17,33	17,14	17,42
Cl·3 = 1330	17,67	17,84	17,78
NaCl·3 = 2199	29,24	29,51	29,30
HO·24 = 2700	35,76	35,69	34,40
7524	100,00		

Хлорородиат аммония $Rh_2Cl_3+3NH_4Cl+3HO$[125] может быть получен из натриевой соли, если ее растворить в воде и смешать с раствором нашатыря. При свободном испарении в теплом месте выкристаллизовывается очень красивая соль. Ее можно получить в чистом виде также и прямо из платиновых остатков по методу, указанному при остатках (б). Она имеет цвет натриевой соли, но кристаллизуется в косых четырехугольных ромбических столбиках, острые края которых притуплены маленькими плоскостями; концы заострены при помощи двух плоскостей. Она легко растворима в воде, однако несколько труднее, нежели натриевая соль; растворяется в разбавленном растворе нашатыря и не растворима в винном спирте. Она может быть без разложения нагрета до 200°C, причем все же теряет при этом не всю воду. При красном калении она дает чистый родий, который сохраняет форму кристаллов. Соль не выветривается. Анализ дал следующие результаты:

I. 6,038 г дали при нагревании 1,601 г металла
II. 1,000 г дали при нагревании 0,265 г металла и 0,534 г хлора
III. 1,000 г дали при нагревании 0,267 г металла и 0,532 г хлора

	В 100 частях			
	вычислено	найдено		
		I	II	III
Rh·2 = 1304	26,20	26,51*	26,50	26,70
Cl·6 = 2660	53,45		53,40	53,20
NH_4·3 = 675	13,56		—	—
HO·3 = 337,5	6,79		—	—
4976,5	100,00			

* Слишком большое количество металла, а именно, на $^1/_3$% более, чем нужно по формуле, происходит от того, что в сухом воздухе соль теряет часть из своих трех эквивалентов воды, сама при этом не разлагаясь. Это обстоятельство делает также затруднительным точное определение содержания воды в прочих солях.

Хлrandородиат калия $Rh_2Cl_3 + 3KCl + 6HO$[126]. Если к раствору натриевой соли прибавить хлористого калия, то очень скоро выкристаллизовывается калиевая соль, принадлежащая ко второму ряду. Поэтому для приготовления вышеуказанной соли надо найти обходный путь; для этого, растворив гидрат окиси родия в соляной кислоте, прибавить концентрированный раствор хлористого калия и оставить затем свободно испаряться. Из желтого раствора, постепенно становящегося красным, через несколько недель выкристаллизовывается соль в виде трехклиномерных блестящих темнокрасных призм. Она значительно труднее, чем другие соли, растворима в воде, выветривается на воздухе, причем становится непрозрачной и более светлокрасного цвета и теряет при этом три эквивалента воды.

Анализ: 1,160 г дали 0,126 г воды, 0,250 г родия, 0,254 г хлора и 0,520 г хлористого калия.

	В 100 частях	
	вычислено	найдено
Rh·2 = 1304	21,36	21,55
Cl·3 = 1330	21,78	21,89
KCl·3 = 2796,5	45,80	44,83
HO·6 = 675	11,06	10,86
6105,5	100,00	

Соли этого рода отличаются темным малиново-красным с фиолетовым оттенком цветом своих растворов. Если эти растворы нагреть до кипения или оставить их некоторое время стоять, то цвет их изменяется в менее красивый красный цвет, который имеет некоторый коричневатый оттенок. Это изменение я объясняю себе переходом первого ряда во второй, соли которого труднее растворимы; растворы этих солей имеют указанную выше менее красивую окраску. Этот переход особенно легко заметен на аммониевой соли, которая в растворе сначала имеет слабосоленый, а затем металлический горький вкус; после же нагревания с полной ясностью выступает вкус свободного нашатыря. Натриевой соли этого ряда до сих пор я не мог

получить, однако несмотря на это, вероятно, существует также и эта соль, ибо и здесь точно так же наблюдается изменение окраски.

К а л и е в а я с о л ь $Rh_2Cl_3 + 2KCl + 2HO$ была уже получена и проанализирована Берцелиусом; она образуется, если к раствору натриевой соли прибавить хлористого калия. Эта соль кристаллизуется в маленьких, коричневых, трехклиномерных призмах, которые довольно трудно растворимы в воде и не выветриваются.

Анализ: 1,000 г дали 0,276 г родия, 0,281 г хлора, 0,391 г хлористого калия и 0,049 г воды.

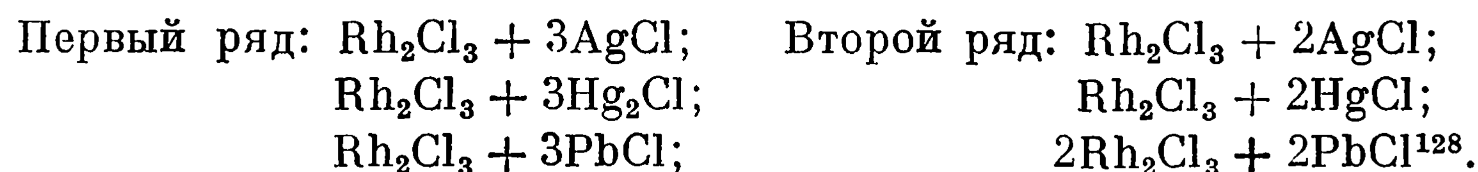
	В 100 частях	
	вычислено	найдено
Rh·2 = 1304	27,60	27,60
Cl·3 = 1330	28,16	28,10
KCl·2 = 1865	39,48	39,10
HO·2 = 225	4,76	4,90
4724	100,00	

А м м о н и е в а я с о л ь $Rh_2Cl_3 + 2NH_4Cl + 2HO$ [127] точно так же была получена и проанализирована Берцелиусом. Эта соль получается, если раствор соли первого ряда нагреть до кипения, несколько выпарить и затем дать раствору охладиться. Она кристаллизуется в коротких призмах или шестиугольных таблицах, труднее растворима в воде, нежели соль первого ряда, и имеет более светлую окраску.

Анализ: 1,000 г дали 0,312 г металла, 0,526 г хлора и 0,102 г аммония.

	В 100 частях	
	вычислено	найдено
Rh·2 = 1304	31,08	31,20
Cl·5 = 2216,5	52,78	52,60
NH_4·2 = 450	10,71	10,20
HO·2 = 225	5,43	5,95
4195,5	100,00	

К этим двойным солям можно прибавить, хотя еще и не анализированные, другие соединения, которые получаются при осаждении растворов обоих рядов родиевых солей азотнокислым серебром, азотнокислой закисью ртути и уксуснокислым свинцом. Они все не растворимы в воде и имеют светлокрасный (hellrosenroth) цвет.



Первый ряд: $Rh_2Cl_3 + 3AgCl$; $Rh_2Cl_3 + 3Hg_2Cl$; $Rh_2Cl_3 + 3PbCl$;

Второй ряд: $Rh_2Cl_3 + 2AgCl$; $Rh_2Cl_3 + 2HgCl$; $2Rh_2Cl_3 + 2PbCl$[128].

Высшего хлорида родия или его двойных солей я до сих пор не мог получить, так как треххлористый иридий не изменяется ни одним окислителем, ни хлором, ни царской водкой, ни хлорноватокалиевой солью в присутствии соляной кислоты.

Если сравнить формулы родиевых солей первого ряда с формулами полученных мною иридиевых солей $Ir_2Cl_3+3KCl+6HO$ и $Ir_2Cl_3 + 3\ AgCl$[129], то уже наперед можно предположить, что подобный ряд солей получен может быть. На деле выяснилось также, что существует полный изоморфизм и одинаковость состава двойных хлористых иридиевых и родиевых солей, так что эти соли обладают столь большим сходством в форме и свойствах, что только лишь цвет, который у первых оливково-зеленый, а у вторых темнокрасный, может служить отличительным признаком. Далее, эти соли кристаллизуются друг с другом вместе во всех возможных пропорциях без изменения формы и имеют при этом коричнево-красный цвет. Вследствие этого изоморфизма солей обоих металлов, который до сих пор не наблюдался, и была установлена Кармродтом и Урлаубом* необычная формула хлороиридита натрия, а именно: $Ir_2Cl_3+4NaCl+ + 27HO$, которая, очевидно, должна быть неправильна,

* Annalen der Chemie und Pharmacie von Liebig und Wöhler. Bd. LXXXI, S. 120—122.

хотя анализы, на основании которых она была вычислена, могли быть и правильными. Эта соль представляет собой не что иное, как именно такую смесь хлорородиата и хлороиридита натрия, так как она была получена не из чистого иридия, а из платиновых остатков, которые всегда содержат родий. Коричневый цвет, который наблюдали эти химики у своей соли, говорит за правильность моего утверждения, так как чистые иридиевые соли этой степени охлорения всегда чисто оливково-зеленого цвета. Я также получил прямо из платиновых остатков такую же коричневую, содержащую родий иридиевую соль, анализ которой дал мне результаты, очень хорошо совпадающие с анализами Кармродта и Урлауба. Само собой понятно, что если в этой соли находится в виде примеси металл, атомный вес которого почти вдвое меньше атомного веса иридия, то при вычислении результатов анализа к иридию должен присоединиться избыток хлора, калия и воды, если эквиваленты этих веществ присоединяются к эквиваленту иридия.

Чистый хлороиридит натрия, как указано выше, представляет собой оливково-зеленую соль, которая имеет одинаковый состав и форму с родиевой солью $Rh_2Cl_3 + 3NaCl + 24HO$ [130]. Она кристаллизуется в сдвинутых октаэдрах или в трехклиномерных призмах, плавится при 50°C в своей кристаллизационной воде, на воздухе очень легко выветривается, становится непрозрачной и светлооливково-зеленой, теряя при этом 20 эквивалентов воды[131]. В винном спирте она совершенно не растворима, и таким образом, она не лишена ни одного из главных свойств родиевой соли.

Эта соль получается из чистого иридия совершенно таким же образом, как соответствующая ей родиевая соль, с той только разницею, что в раствор полученной разложенной массы, содержащий главное количество иридия в виде тетрахлорида, пропускают ток сероводорода до тех пор, пока темная коричнево-красная окраска четыреххлористого иридия не перейдет в оливково-зеленую — треххлористого; из полученного раствора соль выкристаллизовывается затем в виде больших кристаллов.

I. 1,000 г соли дали 0,306 г воды, 0,157 г хлора, 0,284 г металла и 0,253 г поваренной соли

II. 1,000 г соли дали 0,307 г воды, 0,157 г хлора, 0,283 г металла и 0,261 г поваренной соли

	вычислено	В 100 частях найдено I	II
Ir·2 = 2464	28,34	28,40	28,30
Cl·3 = 1330	15,30	15,70	15,70
NaCl·3 = 2199	25,29	25,30	26,10
HO·24 = 2700	31,07	30,60	30,70
8693	100,00		

Х л о р о и р и д и т   а м м о н и я $Ir_2Cl_3+3NH_4Cl+3HO$[132] получается из раствора предыдущей соли, если смешать его с концентрированным раствором нашатыря и оставить медленно испаряться, или если растворить нечистый хлороиридат аммония, который, однако, не должен совершенно содержать родиевой соли, в воде, восстановить его сероводородом и затем смешать этот раствор с концентрированным раствором нашатыря, отделить хлороплатинат и оставить кристаллизоваться при медленном испарении. Эта соль имеет форму и свойства соответствующей родиевой соли, отличаясь только своим оливково-зеленым цветом, и кристаллизуется с родиевой солью во всевозможных пропорциях, образуя коричнево-красного цвета столбики.

I. 1,186 г дали 0,062 г воды

II. 1,503 г дали 0,082 г воды

III. 1,186 г дали 0,475 г металла и 0,517 г хлора

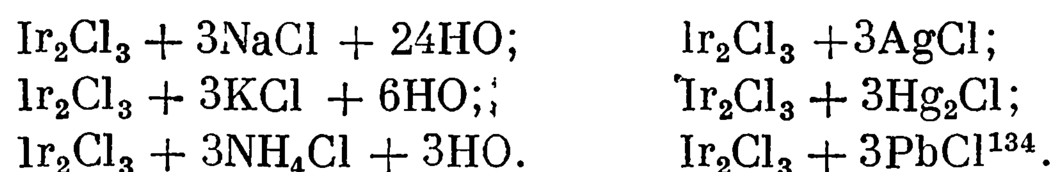
IV. 1,342 г дали 0,542 г металла и 0,585 г хлора

	вычислено	В 100 частях найдено I и III	II и IV
Rh·2 = 2464	40,15	40,05	40,37
Cl·6 = 2660	43,34	43,59	43,59
NH_4·3 = 675	11,—	—	—
HO·3 = 337,5	5,51	5,22	5,45
6136,5	100,00		

Хлороиридит калия $Ir_2Cl_3 + 3KCl + 6HO$[133]. Эту соль я уже описал в одной из прежних статей и сообщил данные ее анализа. Здесь мне остается только отметить, что я отказался от прежнего способа приготовления этой соли путем восстановления хлороиридата калия сернистой кислотой и применил более целесообразный для этой цели сероводород; при этих условиях получается лишь чистая соль, не содержащая никаких других соединений иридия. Итак, хлороиридат калия обливают водой и, прибавляя насыщенную сероводородом воду, нагревают до тех пор, пока не растворится вся соль и раствор не примет оливково-зеленой окраски; затем прибавляют хлористого калия и оставляют кристаллизоваться. Таким образом, можно получить соль в виде больших, косых, ромбических призм, в то время как по старому способу получаются только очень маленькие кристаллы. Эту соль можно получить также из полученного при помощи поваренной соли и хлора иридиевого раствора, восстанавливая последний сернистым водородом и прибавляя хлористый калий.

Второй ряд иридиевых солей получить труднее, чем соответствующие родиевые соли: они кристаллизуются менее легко и всегда получается смесь солей первого и второго рядов; однако то, что они все же существуют, следует из того, что нагретый до кипения концентрированный раствор первого ряда дает менее темно окрашенную оливково-зеленую соль, которая содержит хлористого, щелочного металла менее, нежели соль первого ряда, хотя эта разница в содержании и не достигает полного эквивалента. При опытах в большом масштабе, вероятно, удастся получить и эти соли в чистом состоянии.

Таким образом, и для иридия мы имели бы следующие ряды, соответствующие родиевым солям:



$Ir_2Cl_3 + 3NaCl + 24HO$;	$Ir_2Cl_3 + 3AgCl$;
$Ir_2Cl_3 + 3KCl + 6HO$;	$Ir_2Cl_3 + 3Hg_2Cl$;
$Ir_2Cl_3 + 3NH_4Cl + 3HO$.	$Ir_2Cl_3 + 3PbCl$[134].

Второй ряд должен быть еще получен.

VII

О ПЛАТИНОВЫХ ОСНОВАНИЯХ

С открытием солей Гро[96] появился ряд чрезвычайно любопытных платиновых соединений, которые настолько заняли внимание химиков, что вскоре после этого Рейзе[62], Пейроне, Раевский[135], Лоран и Жерар[92] занялись изучением этих веществ и значительно обогатили этот ряд соединений новыми членами. Недавно Скобликов[136] и Гуго Мюллер познакомили нас с двумя новыми соединениями такого рода — с иридиевым и палладиевым основаниями, к которым я могу прибавить еще два других: родиевое основание и основание иридия; кроме того, я нахожусь на пути получения подобных же соединений для рутения и осмия.

Если для известных уже ранее оснований этого ряда и имели место различные объяснения их рационального состава, то этого совершенно нет для новых оснований: они допускают только одно толкование, которое совершенно опрокидывает обычную теорию строения таких веществ и делает необходимым противопоставить прежним взглядам совершенно противоположную теорию. В известных основаниях платиновых металлов, в которых окисел RO мы находим связанным с одним эквивалентом аммиака, было трудно определить, от которого из двух компонентов зависит основность этих щелочных веществ, так как оба компонента имели на то одинаковые права. Однако очень скоро этот вопрос был решен в пользу аммиака тем, что главным образом ему приписывали основные свойства и стали изображать формулы согласно аммониевой теории. Уже из тех оснований, которые на один эквивалент RO содержали два эквивалента аммиака и которые насыщали только один эквивалент кислоты, можно было предположить, что способность оснований к насыщению (Sättigungscapacität) зависит не от аммиака. Однако огромное влияние, которое оказывала в то время аммониевая теория на решение вопроса о составе органических оснований, побудило применить эту теорию также и к платиновым основа-

ниям, и поэтому пытались формулировать также и эти двухатомные аммиачные основания с точки зрения амидной и аммониевой теории.

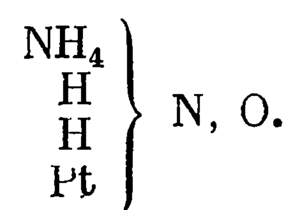
Однако иначе должно обстоять дело с соединениями аммиака с металлическими окислами формулы R_2O_3; здесь решение вопроса является менее трудным, так как здесь можно легко показать, зависит ли способность к насыщению этих соединений от числа эквивалентов кислорода в металлическом окисле или от атомного комплекса, который образует аммиак. Эти соображения навели меня на мысль использовать столь постоянные соединения, как треххлористый родий и треххлористый иридий, для приготовления таких оснований, и результат показал, как я и предполагал, что способность к насыщению у этих оснований зависит от металлического окисла, тогда как аммиак, как основание, здесь играет пассивную роль; кроме того, видно, что при таком составе металлического окисла применение аммониевой теории является совершенно недопустимым.

Как последовательно ни укладывались бы свободные от кислорода органические основания в аммониевую и амидную теорию, насколько убедительно ни выявляли бы прекрасные открытия Вюрца и Гофмана эту теорию, как одно из ценнейших достижений новейшей химии, все же применение ее к платиновым основаниям было менее удачным, менее счастливым, ибо эта теория дала повод здесь к самым странным толкованиям, которые редко стояли в соответствии с фактами. Для того чтобы мотивировать эту точку зрения, я позволю себе привести следующее рассуждение.

Исходным пунктом для этих оснований является зеленая соль Магнуса $PtCl, NH_3$[137] — соединение, которое большинством химиков рассматривается как состоящее из аммиака и хлористой платины, что соответствует также и способу ее образования и находит свою аналогию во многих других соединениях хлористых металлов с аммиаком. Но мы можем сделать и другое предположение относительно состава этой соли, а

именно, что она представляет собой особого рода хлористый аммоний, в котором один эквивалент водорода в группе аммония замещен одним эквивалентом платины: $\overset{NH_3}{Pt} + Cl$.

Этот взгляд является выразителем аммониевой теории, которая для этого специального случая имеет преимущество перед прежней, так как она объясняет нам, почему это соединение нейтрально, в то время как при другом толковании остается непонятным, почему сама по себе нейтральная хлористая платина после присоединения одного эквивалента аммиака не становится основной, а остается нейтральной. Если теперь хлор в этом веществе заменить кислородом, то мы получим $\overset{NH_3}{Pt} + O$ — второе основание Рейзе[138], которое можно рассматривать как окись аммония, в которой точно так же один эквивалент H замещен платиной и которое в своих соединениях с кислотами совершенно последовательно насыщает лишь один эквивалент кислоты, но хлористое соединение которого снова принимает формулу соли Магнуса. Для объяснения состава этого основания и его соли аммониевая теория была бы вполне подходящей, если бы названное основание не было бы в состоянии, не изменяя своей способности к насыщению, соединяться со вторым эквивалентом аммиака и образовывать первое основание Рейзе. Состав этого основания, куда входит закись платины с двумя эквивалентами аммиака, можно лишь с трудом выразить при помощи аммониевой теории, допустив, что в этом соединении амидосоединение платины, связанное с окисью аммония, принимает формулу NH_2Pt, NH_4O, которая никоим образом не соответствует типичному составу первоначального основания, из которого оно должно было произойти. Затем, считали себя в праве принимать (Мюллер), что в этих основаниях окись аммония встречается следующего состава:



$$\left.\begin{matrix} NH_4 \\ H \\ H \\ Pt \end{matrix}\right\} N, O.$$

Здесь один эквивалент аммония замещает один эквивалент водорода в другом аммонии, образующем с кислородом основание, в котором содержится такой аммиак, один эквивалент водорода которого уже замещен на платину. Пошли даже еще дальше, допуская (Лоран и Жерар), что в этих основаниях два эквивалента аммиака, в которых один эквивалент водорода замещен платиной, конденсировались в один эквивалент своеобразного полимерного аммиака: $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_5}{Pt}N_2$, который в кислородных солях соединился с одним эквивалентом HO и одним эквивалентом кислоты, а в хлористом соединении соединился с одним эквивалентом соляной кислоты и образовал, таким образом, соль первого основания Рейзе. Однако вершину фантастических комбинаций Жерара образует допущение такого полимерного аммиака, в котором даже два эквивалента водорода замещаются одним эквивалентом платины или, как пишет Жерар, двумя половинами эквивалента и уже не платины (Platinum), а Platinicum*. Неудачные попытки выразить состав платиновых оснований, при которых (попытках) были привлечены на помощь самые произвольные допущения, служат наиболее красноречивым доказательством недопустимости применения аммониевой теории к платиновым основаниям и являются вместе с тем следствием того, что до сих пор совершенно не обращали

* Куда приводят противоречащие фактам взгляды, подобные высказанным Жераром и другими, можно ясно видеть на следующем примере. Рогойский (Comp. rend., т. XXXIV, стр. 186—187) полученному им кобальт-хлор-аммиаку, $Co_2Cl_3 + 6NH_3$, посредством деления этой формулы на три, приписывает формулу, которая соответствует теории Жерара: $\genfrac{}{}{0pt}{}{N_2H_5}{Co_{2/3}} + HCl$. Здесь $Co_{2/3}$ эквивалентен H, так как он замещает один эквивалент H в этом соединении. Если теперь мы захотели бы на основании этого принципа формулировать известную кобальтовую соль $Co_2Cl_3 + 5NH_3$, то мы должны были бы этой соли дать формулу: $\genfrac{}{}{0pt}{}{N_{5/3}H_4}{Co_{2/3}} + HCl$. Если сопоставить эти формулы, то окажется, что $\genfrac{}{}{0pt}{}{N_{5/3}H_4}{Co_{2/3}}$ эквивалентно $\genfrac{}{}{0pt}{}{N_2H_5}{Co_{2/3}}$ и, следовательно, также $N_{5/3}$ эквивалентно N_2, а H_4 эквивалентно H_5.

внимания на закись платины, которая в отношении основных свойств является одинаково равноправным членом соединения.

Не только не совпадающие друг с другом формулы, которые придавались различными химиками этим основаниям, делают сомнительным применение аммонийной теории, но также и факты говорят против этого. Действительно, если второму основанию Рейзе придать формулу $\begin{matrix}NH_3\\Pt\end{matrix}O$, то хлористое соединение его должно быть $\begin{matrix}NH_3\\Pt\end{matrix}Cl$, т. е. солью Магнуса. Если эту соль очень долго обрабатывать избытком аммиака, то получается хлористое соединение первого основания Рейзе, а именно, $2NH_3$, PtCl[139], которое образовалось из предыдущего путем присоединения еще одного эквивалента аммиака. Это соединение, по аммонийной теории, должно быть выражено формулой: NH_2Pt, NH_4Cl, которая не стоит ни в какой связи с формулой предыдущей соли, так как не видно, каким образом происходит то, что уже образовавшийся аммоний, в котором один эквивалент водорода замещен платиной, путем присоединения аммиака превращается в платин-амид и обыкновенный аммоний. Точно так же представляется мало понятным, как хлорид первого основания Рейзе NH_2Pt, NH_4Cl при соединении с хлористой платиной образует соль Магнуса и как из амидо-соединения платины лишь при помощи хлористого металла образуется содержащий металл аммоний. Во всяком случае, было бы более последовательным формулы платиновых оснований, связанных с двумя эквивалентами аммиака, писать по аммонийной теории следующим образом: NH_3, $\begin{matrix}NH_3\\Pt\end{matrix}O$, где основной тип оставался бы неизменным и из него выводились бы одинаковым образом все основания. Но тогда был бы затруднительным вопрос о способности к насыщению. Если же теперь поставить вопрос, устраняют ли формулы, содержащие амидо-соединения платины, указанное затруднение, то следовало бы ответить отрицательно, так как эти амиды являются ничем иным, как аммиаками, в которых платина так же хорошо может взять на себя

функции водорода, как в аммонии, содержащем платину. Таким образом, видно, что эти формулы не исполняют, собственно говоря, того, что от них ожидали и что даже согласно аммонийной теории в этих основаниях часть аммиака следует рассматривать как необладающую основными свойствами, т. е. считать его в этом отношении пассивным. То, что допустимо для одной части аммиака, может быть распространено и на весь аммиак, и таким образом, можно было бы весь аммиак, содержащийся в этих основаниях, рассматривать как необладающий основными свойствами. Только при помощи формул Мюллера и Жерара можно было бы справиться с теми затруднениями, к которым нас приводит способность этих оснований к насыщению. Однако, что дает нам право примкнуть к этой точке зрения? Конечно, для этого у нас нет достаточных оснований!

Если, таким образом, мы не примем эти рискованные гипотезы, как выход из положения, а спросим факты, то получим важное для химии заключение, что в некоторых соединениях аммиак, как основание, может играть пассивную роль и, подобно воде, играть роль основания или не играть этой роли.

На основании этого заключения, которое неопровержимо вытекает из большого числа фактов, платиновые основания можно рассматривать как соединения пассивного аммиака с окислами металлов, в которых способность к насыщению зависит от металлического окисла. С этой точки зрения, формулы платиновых оснований могут строиться по одному и тому же основному типу, и все противоречия, которые вытекали из прежних воззрений, могут быть устранены. Вместе с тем, формулы во многом упрощаются, что становится ясным из следующей таблицы:

Второе основание Рейзе как основной тип...	PtO, NH_3
Кислородная соль последнего, в которой X обозначает кислоту	$PtO, NH_3 + X$
Хлористое соединение	$Pt,NH_3 + Cl = PtCl + NH_3$

Первое основание Рейзе . . . . $PtO, 2NH_3$
Кислородные соли . . . . $PtO, 2NH_3+X$
Хлористое соединение . . . . . . $Pt,2NH_3 + Cl = PtCl + 2NH_3$
Основание Жерара . . . . PtO_2,NH_3
Кислородные соли:
а) основная . . . . PtO_2,NH_3+X
б) нейтральная . . . . PtO_2,NH_3+X_2
Встречающиеся в солях Гро соединения основания . . . . $PtO_2,2NH_3$
Кислородные соли . . . . $PtO_2,2NH_3+X_2$
Хлористое соединение . . . . . . $Pt,2NH_3+Cl_2$
Соли Гро представляют собой двойные соли указанных выше кислородных солей с хлористым соединением
Кислородные соли . . . . $\begin{cases} PtO_2,2NH_3+X_2 \\ Pt,2NH_3+Cl_2 \end{cases}$
Хлористое соединение . . . . . . $\begin{cases} Pt,2NH_3+Cl_2 \\ Pt,2NH_3+Cl_2 \end{cases}$ $\begin{matrix} = Pt,2NH_3+Cl_2 \\ = PtCl_2+2NH_3 \end{matrix}$
Соли Скобликова:
Основание (а) . . . . IrO,NH_3
Сернокислая соль . . . . IrO,NH_3+SO_3
Хлористое соединение . . . . . . $Ir,NH_3+Cl = IrCl+NH_3$
Основание (б) . . . . $IrO, 2NH_3$
Кислородные соли . . . . $IrO,2NH_3+X$
Хлористое соединение . . . . . $Ir,2NH_3+Cl = IrCl+2NH_3$
Двойные соли . . . . $\begin{cases} IrO_2,2NH_3+X_2 \\ Ir,2NH_3+Cl_2 \end{cases}$
Соли Мюллера:
Основание (а) . . . . PdO,NH_3
Кислородные соли . . . . PdO,NH_3+X
Хлористое соединение . . . . . $Pd,NH_3+Cl = PdCl+NH_3$
Основание (б) . . . . $PdO,2NH_3$
Кислородные соли . . . . $PdO,2NH_3+X$
Хлористое соединение . . . . . $Pd,2NH_3+Cl = PdCl+2NH_3$[140]

Соли Раевского могли бы очень легко уложиться в эти формулы, если бы можно было внести некоторые поправки в результаты их анализов. Очевидно, эти соли по своему составу аналогичны двойным солям Гро, в которых, однако, количество кислородной соли превышает количество хлористого соединения. Некоторые из полученных Жераром солей, вероятно,

являются соединениями моно-аммиаката окиси платины с би-аммиакатом.

Выбранные мною формулы ни в коем случае не новы: они применялись некоторыми химиками и, в частности, Леопольдом Гмелином в его справочнике; однако им не придавали того смысла, который придаю им я.

Способ рассмотрения платиновых оснований с точки зрения вышеприведенных формул и принципов дает нам указание на то, как образуются соединения Гро, в то время как прежние взгляды оставляют этот вопрос совершенно открытым. Как мы должны себе представлять образование амидосоединений при действии азотной кислоты на соль Магнуса[141]? Исходя из наших формул, мы легко можем дать объяснение этому. Азотная кислота превращает хлористое соединение соли Магнуса отчасти в хлорное, отчасти в кислородную соль, совершенно так же, как она подействовала бы, если бы это было простое хлористое соединение. Уже на этом основании данные формулы имеют за собой больше вероятности, нежели прежние; однако существует еще и другая причина быть уверенным, что в этом соединении находятся и хлорная платина и окись платины, а именно: если на это соединение подействовать сероводородом, то выпадает сера, что, без сомнения, указывает на восстановление высшего окисла или хлорида в низший. Далее объясняется так же и факт, замеченный еще Рейзе, что хлористое соединение его первого основания $PtCl + 2NH_3$[142] при действии хлора переводится в хлористое соединение основания Гро $PtCl_2 + 2NH_3$[143], т. е. переводится из хлористого соединения в хлорное, что ясно видно из приведенных формул. Наконец, также понятным становится известный факт, что первое основание Рейзе $PtO, 2NH_3$ при нагревании распадается на второе основание Рейзе PtO, NH_3 и аммиак NH_3[144].

Соединения аммиака с некоторыми кислородными солями точно также подтверждают высказанный взгляд о пассивном состоянии аммиака. Особенно наглядно это выступает в недавно полученных Фреми соединениях, состоящих из одного эквива-

лента некоторых солей кобальта с 2, 3, 4, 5 и 6 эквивалентами аммиака, содержание кислоты в которых всегда зависит от количества кислорода в металлическом окисле и отнюдь не зависит от числа эквивалентов аммиака. Среди них находятся некоторые соединения, а именно: соединения формулы Co_2O_3, $5NH_3+3NO_5$ и $Co_2O_3,5NH_3+3SO_3$[145], которые составлены совершенно так же, как и одноименные с ними, полученные мною соли родиевого и иридиевого оснований; сюда относятся также и хлористые соединения Co_2, $6NH_3 + 3Cl$; Co_2O_3, $6NH_3 + 3SO_3$ и Co_2O_3, $6NH_3 + 3NO_5$[146].

Во всех этих солях число эквивалентов кислоты зависит от числа эквивалентов кислорода в окисле кобальта. Являются ли эти соли нейтральными или нет, из сообщения Фреми не видно. Мои же соли совершенно нейтральны, и соответствующие им содержащие аммиак основания могут быть соединены с другими кислотами, что с несомненностью указывает на то, что здесь аммиак как основание играет пассивную роль. Сернокислая аммиачная окись меди также, по всей вероятности, принадлежит к этой группе соединений, несмотря на то, что она показывает основную реакцию. Эта реакция зависит от того, что соль всегда находится в состоянии распадения и не прекращающегося выделения незначительных количеств свободного аммиака.

На первый взгляд кажется, что полученное Миллоном ртутное основание NH_2Hg, $3HgO$, $3HO$ противоречит моим воззрениям, так как оно насыщает только один эквивалент кислоты; однако, напротив, это соединение может служить даже подтверждением моих взглядов. Действительно, здесь мы имеем дело с некоторыми амидосоединениями, если только анализы кислородных солей правильны, в чем сомневаться нельзя. Однако, по нашим теперешним сведениям, этот амид надо рассматривать как аммиак, в котором один эквивалент H замещен ртутью. Вне всякого сомнения, аммиак здесь играет пассивную роль, так как остальные три эквивалента окиси ртути образуют с кислотами обыкновенные основные соли, которые раньше

назывались «турпит» (Turpethe). Миллоновская соль поэтому представляет собой не что иное, как турпит, соединенный с амидом ртути.

Если бы теперь, несмотря на эти рассуждения, у нас и осталось бы некоторое сомнение относительно правильности высказанного мною взгляда, то существование полученных мною новых оснований и их солей, я надеюсь, устранит всякое сомнение.

Формулы этих веществ следующие:

Родиевое основание	$Rh_2O_3,5NH_3$
Хлористое соединение	$Rh_2,5NH_3 + Cl$ или $Rh_2Cl_3 + 5NH_3$
Углекислая соль	$Rh_2O_3,5NH_3 + 3CO_2$
Сернокислая соль	$Rh_2O_3,5NH_3 + 3SO_3$
Азотнокислая соль	$Rh_2O_3,5NH_3 + 3NO_5$
Иридиевое основание	$Ir_2O_3,5NH_3$
Хлористое соединение	$Ir_2,5NH_3 + Cl_3$ или $Ir_2Cl_3 + 5NH_3$
Углекислая соль	$Ir_2O_3,5NH_3 + 3CO_2$
Сернокислая соль	$Ir_2O_3,5NH_3 + 3SO_3$
Азотнокислая соль	$Ir_2O_3,5NH_3 + 3NO_5$[147]

Формулы этих солей никаким способом нельзя выразить при помощи аммониевой теории; они с исключительной ясностью доказывают оба главных пункта моей мысли, а именно: пассивность аммиака в этих соединениях и зависимость способности к насыщению этих оснований от металлического окисла. Число входящих в эти вещества эквивалентов аммиака не случайное; оно находится в зависимости от числа эквивалентов воды, содержащихся в гидратах металлических окислов или в металлических солях, которые являются компонентами этих соединений; таким образом, из гидрата окиси родия Rh_2O_3, 5HO образуется основание $Rh_2O_3 + 5NH_3$, из азотнокислой закиси кобальта CoO, $NO_5 + 5HO$ образуется вещество Co, $NO_5 + 3NH_3$, 2HO.

При наших теперешних сведениях пока еще нельзя привести большего количества примеров подобного рода, так как нам еще точно неизвестно содержание воды в компонентах; в будущем, однако, этот пробел так же будет заполнен.

VIII
О РОДИЕВОМ И ИРИДИЕВОМ ОСНОВАНИИ

Родиевое основание $Rh_2O_3 . 5NH_3$[148]. Если, как уже было указано, смешать разбавленный раствор хлорородиата аммония Rh_2Cl_3, $3NH_4Cl + 3HO$[73] с избытком раствора аммиака, то получится лимонно-желтый раствор, из которого выпадает очень незначительный осадок гидрата окиси родия. Если затем отфильтрованную жидкость выпарить, то получится сухая, светложелтая, с красноватым оттенком масса (Salzmasse), из которой вода извлекает нашатырь, оставляя очень трудно растворимый кристаллический порошок, представляющий собой хлористое соединение некоторого аммиаксодержащего основания. Действительно, если эту соль нагреть самое по себе, то выделяется металлический родий с образованием аммиака и хлористого аммония, если же ее нагреть с раствором едкого кали, то она растворяется в нем без выделения аммиака; далее, если эту соль настаивать с свежеосажденной окисью серебра и водой, то с образованием хлористого серебра получится светложелтая жидкость, которая имеет запах раствора едкого кали, сильно окрашивает в синий цвет лакмусовую бумажку и обладает вяжущим, щелочным вкусом. Если, наконец, этот раствор нагреть с нашатырем, то выделится аммиак и при охлаждении выкристаллизовывается прекрасная лимонно-желтая соль, которая состоит из маленьких трехклиномерных, прозрачных призм, очень трудно растворимых в воде. Эта соль представляет собой хлористое соединение указанного основания. Первоначально полученное хлористое соединение было подвергнуто анализу, причем обнаружилось, что оно было нечистым и состояло из кристаллов различной формы, из которых бо̀льшая часть имела такую же форму, как и кристаллы, полученные при нагревании раствора основания с нашатырем.

Анализ показал, что это — соединение треххлористого родия с дробным количеством целых эквивалентов аммиака, приблизительно $Rh_2Cl_3 + 4^1/_2\ NH_3$. Поэтому сырая соль была

растворена в аммиаке, причем остался небольшой остаток, и отфильтрованный раствор был выпарен на водяной бане. При надлежащей концентрации осаждалась совершенно чистая соль в виде маленьких трехклиномерных, прозрачных призм. Это соединение имеет состав $Rh_2Cl_3 + 5NH_3$ и представляет собой материал, из которого может быть получено основание и его кислородные соли.

Анализ был произведен следующим образом: отвешенное в платиновой лодочке количество соли вдвигалось в длинную, вместительную стеклянную трубку, один конец которой был соединен с аппаратом для получения сухого водорода, другой — с несколькими, следующими друг за другом приемниками (приемники Вилля и Фаррентрапа для определения азота), наполненными водой. Разложение происходило очень легко при нагревании на обыкновенной спиртовой лампе; в лодочке оставался восстановленный родий, в трубке собирался хлористый аммоний и в приемники переходил свободный аммиак, который мог быть обнаружен при помощи реактивной бумажки. Таким способом было обнаружено аммиака больше, чем это было необходимо для насыщения всего хлора. Металл взвешивался, и из трубки споласкивался хлористый аммоний, который смешивался с жидкостями приемников, а затем полученный раствор делился на две равные части, из которых в одной определялся хлор, а в другой аммиак.

I. 1,002 г соли дали 0,358 г металла, 0,360 г хлора и 0,286 г аммиака

II. 1,000 г соли дали 0,356 г металла, 0,362 г хлора и 0,284 г аммиака

III. 0,999 г соли дали 0,351 г металла, 0,359 г хлора и 0,285 г аммиака

	В 100 частях			
	вычислено	найдено		
		I	II	III
Rh · 2 = 1304	35,27	35,72	35,60	35,13
Cl · 3 = 1330	35,97	35,92	36,20	35,93
NH_3 · 5 = 1062,5	28,76	28,55	28,40	28,53
3696,5	100,00			

Соль трудно растворима в воде, без разложения растворяется в растворе едкого кали и аммиака, не растворима в спирте, при нагревании распадается на аммиак, хлористый аммоний, азот и металлический родий и реагирует совершенно нейтрально. Кислородсодержащими кислотами разлагается лишь с трудом и не сполна. Если ее сильно кипятить с серной кислотой, разбавленной равным объемом воды, то выделяется соляная кислота и выкристаллизовывается сернокислая соль основания в виде желтовато-белых призм, хотя бо́льшая часть хлористого соединения остается при этом не разложенной. Самый лучший способ для получения основания состоит в том, что тонко растертую соль настаивают с окисью серебра и водой в течение 8 дней при несколько повышенной температуре, так как разложение происходит лишь очень медленно. Таким образом получается светложелтая щелочная жидкость, которая представляет собой раствор чистого основания в воде. Однако выход небольшой, так как хлорид этого основания с образующимся хлористым серебром дает трудно растворимое соединение, в котором остается бо́льшая часть вещества. Поэтому нужно брать для этой цели, по крайней мере, 20 г этой желтой соли. Находящееся в растворе основание имеет состав $Rh_2O_3 + 5NH_3$. Из этого раствора, при выпаривании с помощью воздушного насоса, можно получить указанное основание в виде желтоватой массы, которая имеет чрезвычайно сильный щелочной вкус. Таким способом было получено очень небольшое количество вещества, которого нехватило для анализа. В мои намерения не входило получение большого числа производных соединений этого основания, но мой интерес главным образом был направлен на то, чтобы определить способность к насыщению этого основания, так как моих выходов этого редкого и трудно получаемого вещества хватило лишь для того, чтобы приготовить некоторые кислородные соли и их проанализировать; поэтому я и приготовил чистое основание лишь в очень небольшом количестве. И вообще, из области платиновых соединений мне остается еще ответить на столь

многие вопросы, что на отдельных частностях я не могу долго задерживаться и должен предоставить более молодым химикам заполнить эти пробелы.

Углекислая соль Rh_2O_3, $5NH_3 + 3CO_2$, 3HO[149]. Для получения этого соединения довольно большая бутыль наполняется CO_2, в нее вливается некоторое количество раствора основания, сильно встряхивается и оставляется стоять несколько дней. Поглощение газа происходит сначала довольно быстро. Раствор выпаривается на водяной бане, причем получается белая масса, которая устойчива на воздухе, очень легко растворяется в воде, не растворима в спирту и при действии кислот сильно пенится и шипит. Она дает еще сильно щелочную реакцию, хотя вкус ее отнюдь не щелочной, а только слабо соленый. При нагревании выше 100°C соль разрушается с выделением аммиака.

Для анализа я пользовался следующим методом. В маленьком аппарате для определения CO_2 по потере, по Фрезениусу, было облито соляной кислотой взвешенное количество соли и CO_2 определялось по потере в весе; затем солянокислый раствор основания осторожно выпаривался досуха в платиновой чашечке, откуда соль вынималась и помещалась в объемистую платиновую лодочку. Платиновая чашка хорошо споласкивалась водой от приставшего небольшого количества соли и промывные воды приливались к соли в платиновой лодочке. Высушенная соль затем анализировалась по тому же способу, как и хлористое соединение, причем определялись металл и аммиак.

I. 0,510 г вещества дали 0,176 г металла, 0,109 г CO_2, 0,143 г аммиака
II. 0,5065 г вещества дали 0,173 г металла, 0,108 г CO_2, 0,141 г аммиака

	В 100 частях		
	вычислено	найдено	
		I	II
Rh · 2 = 1304	34,05	34,50	34,15
O · 3 = 300	7,83	—	—
NH_3 · 5 = 1062,5	27,74	28,04	27,83
CO_2 · 3 = 825	21,54	21,35	21,32
HO · 3 = 337,5	8,84	—	—
3829	100,00		

Азотнокислая соль Rh_2O_3, $5NH_3 + 3NO_5$[150] получается, если раствор основания нейтрализовать разбавленной азотной кислотой и выпарить на водяной бане. Получается нейтральная белая с желтоватым оттенком соль, которая довольно легко растворима в воде, нерастворима в спирту, имеет слабо соленый, неметаллический вкус и может быть нагрета без разложения до 160°С. Это — соль безводная; при нагревании с концентрированной H_2SO_4 она выделяет красные пары азотистой кислоты.

При анализе этой соли обычным способом были определены только металл и азот. Определения водорода не могли быть произведены вследствие недостатка материала. Однако полученные количества металла и азота настолько точны, что относительно состава этой соли не может возникнуть никакого сомнения.

I. 0,984 г вещества дали 0,274 г металла (27,84%); 0,320 г — 76 куб. см азота при 0° и 760 мм

II. 0,624 г вещества дали 0,174 г металла (27,88%); 0,321 г — 75 куб. см азота при 0° и 760 мм

	В 100 частях	
	вычислено	найдено
$Rh \cdot 2 = 1304$	27,80	27,86
$O \cdot 18 = 1800$	—	—
$H \cdot 15 = 187,5$	—	—
$N \cdot 8 = 1400$	29,84	30,09
4691,5		

Сернокислая соль Rh_2O_3, $5NH_3 + 3SO_3$, $3HO$[151], как и азотнокислая соль, получается прямо из основания при действии на него серной кислотой. Соль кристаллизуется в виде желтовато-белых призматических кристаллов, которые могут достигать значительной величины. Она может быть без разложения нагрета до 180°С.

При анализе определялся металл и серная кислота. Получить аммиак непосредственно из этой соли без потери вообще

невозможно, так как даже в присутствии щелочей он отчасти разлагается серной кислотой соединения; поэтому аммиак здесь можно определить только путем определения азота. Так же обстоит дело и с серной кислотой. Если растереть соль с углекислым калием и нагреть, то в прокаленной смеси солей получается лишь небольшое количество серной кислоты. Поэтому для того чтобы получить все количество серной кислоты, нужно растворить соль в растворе едкого кали, выпарить досуха и затем прокалить.

I. 1,000 г вещества дали 0,314 г металла и 0,370 г SO_3
II. 1,102 » » » 0,318 » » » 0,376 » SO_3
III. 0,551 » » » 0,131 г аммиака, вычисленного из полученного количества азота

	В 100 частях	
	вычислено	найдено
Rh · 2 = 1304	28,93	28,70
O · 3 = 300	6,65	—
NH_3 · 5 = 1062,5	23,56	23,77
SO_3 · 3 = 1502	33,33	33,87
HO · 3 = 337,5	7,53	—
4506	100,00	

Кроме этих солей я получил еще щавелевокислую и фосфорнокислые соли, не анализируя их; первая соль кристаллична, вторая — застывает в желтоватую клееобразную массу.

Иридиевое основание $Ir_2O_3 + 5NH_3$[152]. Получение его является более трудным, нежели получение родиевого основания, так как обработанные аммиаком иридиевые соли поглощают кислород и образуют синий осадок гидрата окиси иридия; последнее обстоятельство мешает операции получения основания. Метод, которым я пользовался для получения этого основания, состоит в следующем. Хлороиридит аммония Ir_2Cl_3, $3NH_4Cl + 3HO$[153] растворяется в воде и к разбавленному раствору прибавляется большой избыток аммиака (равные объемы разбавленного раствора соли и крепкого раствора аммиака). Этой смесью наполняют бутыль совер-

шенно до верха, хорошо закупоривают и оставляют стоять в теплом месте на четыре недели. Первоначально оливково-зеленая жидкость с течением времени окрашивается в темно-красный цвет; это является признаком того, что началось образование основания. Затем для удаления избытка аммиака жидкость нагревают в большой плоской фарфоровой чашке на водяной бане до тех пор, пока это возможно без сильного посинения жидкости, все насыщают соляной кислотой и выпаривают досуха. По охлаждении зеленовато-желтую массу обливают небольшим количеством воды и все переносят на фильтр. Промывают холодной водой до тех пор, пока не будет отмыт весь хлористый аммоний; при этом получается светлый, мясо-красного цвета, мелкокристаллический порошок, который трудно растворим в воде; еще во влажном состоянии его растворяют в кипящей воде, к которой прибавлено немного соляной кислоты. Из полученного раствора при охлаждении выпадает соль в виде кристаллического осадка. Это вещество представляет собой хлористое соединение иридиевого основания, или пентаммин-хлорид иридия, который еще не чист и содержит некоторую часть треххлористого иридия в виде примеси. Действительно, при анализе на один эквивалент треххлористого иридия получилось немного более четырех эквивалентов аммиака. Эту соль нельзя очистить тем способом, каким очищается родиевая соль, которая растворяется в кипящем аммиаке, так как при этом она частью разлагается и одновременно выпадает синий гидрат окиси иридия. В остальном эта соль ведет себя совершенно так же, как родиевая соль: с трудом разлагается раствором едкого кали и при настаивании с окисью серебра дает красную щелочную жидкость, которая содержит раствор чистого основания Ir_2O_3, $5NH_3$, так что таким образом можно из не совсем чистого хлористого соединения указанным способом получить чистое основание и его соли. И здесь я также не анализировал свободного основания в твердой форме потому, что оно при выпаривании разлагается. Несмотря на это, я не теряю надежды, что когда я снова вернусь к этому

предмету и главной моей целью будет получение свободного основания, мне удастся получить это интересное вещество, тем более, что в этом отношении уже и теперь я располагаю некоторым опытом. Выход здесь еще меньше, чем при родии.

Углекислая соль Ir_2O_3, $5NH_3 + 3CO_2$, 3HO[154] была приготовлена по способу, указанному при соответствующей родиевой соли. Она образует светлоокрашенный мясо-красный мелкокристаллический порошок, почти безвкусный, который обладает щелочной реакцией и при действии кислот сильно вспучивается; растворим в воде.

I. 1,000 г дали 0,496 г металла, 0,156 г CO_2 и 0,212 г аммиака

II. 1,294 г дали 0,636 г металла, 0,200 г CO_2 и 0,267 г аммиака

	В 100 частях		
	вычислено	найдено	
		I	II
Jr · 2 = 2464	49,39	49,60	49,15
O · 3 = 300	6,01	—	—
NH_3 · 5 = 1062,5	21,29	21,20	20,60
CO_2 · 3 = 825	16,53	15,60	15,45
HO · 3 = 337,5	6,78		
4989	100,00		

Азотнокислая соль IrO_3, $5NH_3 + 3NO_5$[155] кристаллизуется в неясно образованных, светлоокрашенных мясо-красных призмах, реагирует нейтрально, растворяется довольно легко в воде и имеет слабый соленый вкус. При нагревании сгорает со слабой вспышкой и оставляет металл.

I. 0,822 г дали 0,347 г металла; 0,320 г при 0° и 760 мм дали 60 куб. см азота

II. 0,850 г дали 0,359 г металла; 0,320 г при 0° и 760 мм дали 59,5 куб. см азота

	В 100 частях		
	вычислено	найдено	
		I	II
Ir · 2 = 2464	42,10	42,21	42,23
O · 18 = 1800	—	—	—
H · 15 = 187,5	—	—	—
N · 8 = 1400	23,92	23,77	23,56
5851,5			

Сернокислая соль Ir_2O_3, $5NH_3 + 3SO_3$[156] также кристаллична, окрашена в светлый мясо-красный цвет, нейтральна и растворима в воде. Тот факт, что эта соль безводна, является особым исключением: аналогичная родиевая соль содержит три эквивалента воды. Здесь я должен заметить, что соль в течение четырех недель находилась в сушильной печке при 100°С, так как в моих работах произошел перерыв.

I. 1,233 г соли дали 0,571 г металла и 0,350 г SO_3
II. 1,275 » » » 0,591 » » » 0,361 » SO_3

	В 100 частях		
	вычислено	найдено	
		I	II
$Ir \cdot 2 = 2464$	46,24	46,30	46,35
$O \cdot 3 = 300$	5,63	—	—
$NH_3 \cdot 5 = 1062,5$	19,95	—	—
$SO_3 \cdot 3 = 1502$	28,18	28,38	28,31
5328,5	100,00		

Хлористое соединение, без сомнения, Ir, $5NH_3 + 3Cl$[157], получается в чистом виде, если нейтрализовать соляной кислотой раствор основания; он тотчас выпадает в виде светлоокрашенного мясо-красного кристаллического порошка и совершенно похож на тот грязный материал, из которого получалось основание. Я его не анализировал потому, что полученного количества было недостаточно и у меня не было большего количества материала для получения этого соединения.

IX

О ЦИАНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Насколько простые хлористые соединения платиновых металлов представляют только второстепенный интерес, ибо они трудно получаются и некристалличны, настолько и простые цианистые соединения платиновых металлов до сих пор лишь в незначительной степени привлекали внимание химиков; напротив, двойные соединения цианистых металлов с цианидами

щелочных металлов, примыкающие к интересным железосинеродистым соединениям, а именно: цианоплатиниты и цианопалладиты, были изучены более подробно; между тем, мы совершенно не имеем точных сведений о других цианистых соединениях и даже об уже полученном цианоиридите. И вот, для того чтобы заполнить этот пробел, я приготовил еще недостававшие двойные соединения прочих платиновых металлов и пришел к неожиданным результатам, что в этих соединениях проявляется близкое сходство между отдельными металлами, которое заключается в постоянном изоморфизме и в сходственном отношении к реагентам. Платиновые металлы по их сходству группируются попарно так, что каждая пара кажется более близко связанной этими общими свойствами. Каждая пара состоит из одного платинового металла с большим атомным весом и подобного ему металла с меньшим атомным весом; так друг с другом стоят: платина и палладий, иридий и родий, осмий и рутений. Это сходство проявляется в цианистых соединениях настолько определенно, что в нем абсолютно нельзя сомневаться.

Цианистые соединения отдельных пар металлов имеют одинаковую форму и свойства, реагируют, за немногими исключениями, совершенно одинаково, так что их можно было бы принять за совершенно идентичные, если бы не знать их состава и способа их получения. Для указанной группировки дают основание также и многие другие отношения, как, например, изоморфизм двойных солей треххлористых родия и иридия и одинаковый состав оснований этих металлов.

Ц и а н о п л а т и н и т   к а л и я   и   ц и а н о п а л л а д и т   к а л и я по виду одинаковы и по свойствам очень похожи друг на друга и имеют одинаковый состав: $Pt,Cy_2,K + 3HO$ и $Pd,Cy_2 + K + 3HO$[158].

Ц и а н о и р и д и т   и   ц и а н о р о д и а т   к а л и я имеют точно так же одинаковую форму, одинаковые свойства и реакции и, наконец, одинаковый состав: $Ir_2, Cy_6 + 3K$ и $Rh_2,Cy_6 + 3K$[159].

Цианоосмиат и цианорутенат калия. Свойства их почти одинаковы друг с другом, а также и со свойствами железистосинеродистого калия; форма и состав — совершенно одинаковы: Os, Cy_3+K_2, $3HO$; Ru, Cy_3+K_2, $3HO$; Fe, Cy_3+K_2, $3HO$[160].

Цианоиридит калия $Ir_2Cy_6+K_3$[161]. Так как металлический иридий при нагревании в хлоре прямо переходит в треххлористый иридий, не образуя предварительно двуххлористого, то не приходится удивляться, что чистый иридий при нагревании до слабого каления с цианистым калием образует цианистое соединение, соответствующее его соединению с хлором. Однако этот метод дает очень небольшие выходы, поэтому для получения цианистых соединений платиновых металлов я предлагаю следующий метод, который делает излишними все остальные методы. Одна часть двойной хлористой соли платинового металла с хлористым аммонием смешивается надлежащим образом с полуторами частями цианистого калия в порошкообразной форме и сплавляется в фарфоровом тигле на лампе с двойным дутьем. Для этой операции достаточно 10—15 мин. Затем массу растворяют в $2^1/_2$ частях кипящей воды, фильтруют и дают при охлаждении кристаллизоваться; при этом хлористый калий и едкое кали должны оставаться в растворе. Кристаллы ополаскивают холодной водой. При перекристаллизации соль никогда не получается такой красивой и такой крупной, как из этого первоначального раствора. Этим способом получаются платиновые, рутениевые, осмиевые, иридиевые и родиевые соли; палладиевая же соль легче может быть получена путем растворения цианистого палладия в цианистом калии. Только родиевая соль очень трудно получается и не всегда удается ее получить в виде чистых кристаллов, так как эта соль обладает одинаковой растворимостью с хлористым калием, и поэтому они выкристаллизовываются одновременно; кристаллы получаются не настолько большими, чтобы их можно было отобрать.

Цианоиридит калия кристаллизуется в четырехсторонних трехклиномерных призмах, которые прозрачны, бесцветны и устойчивы на воздухе; он имеет горьковато-соленый вкус, легко растворим в воде, трудно — в крепком винном спирте; при нагревании растрескивается и лишь с трудом поддается действию хлора и царской водки. При нагревании с серной кислотой выделяется синильная кислота и осаждается серо-коричневый, хлопьевидный осадок, который, вероятно, представляет собой трехцианистый иридий с малым содержанием цианистого калия. С растворами металлов цианоиридит калия дает различно окрашенные осадки, которые представляют собой цианоиридиты тяжелых металлов. Эти реакции характерны для цианоиридита и тождественны с реакциями цианородиата калия. То, что говорится в химических руководствах об этих реакциях, большею частью неверно, так, например, в одних руководствах указывается, что с закисными ртутными солями цианоиридит калия дает синий *, в других — желтый осадок **, что окисными железными солями он окрашивается в синий цвет*** и т. д. Отсюда видно, что чистое иридиевое соединение до сих пор было неизвестно, что вытекает также и из неправильных результатов прежних анализов.

Для анализа этой соли, который, вследствие трудной ее окисляемости никоим образом не удавался, так как сжигание в кислороде сопряжено с значительными потерями, был избран следующий путь, одинаковый для всех цианистых соединений, за исключением осмия. Одна часть соли растиралась с четырьмя частями азотнокислой закиси ртути и порошок очень маленькими порциями нагревался в закрытом платиновом тигле. Циан со слабой вспышкой нацело сгорал и из остатка, после того как окись ртути улетучивалась, можно было точно определить металл и калий. Я полагаю, что этот метод сжигания

* Otto Graham. Lehrbuch der Chemie, Bd. II, 2-te Häfte, S. 1371.

** Rammelsberg. Poggendorff's Annalen, Bd. XLII, S. 139.

*** Gregory-Gerdings. Organische Chemie, S. 156.

может быть применен и для других целей. Ниже приведены результаты моих анализов:

I.	0,500	г	дали	0,210	г	иридия	и	0,124	г	калия
II.	0,500	»	»	0,209	»	»	»	0,125	»	»
III.	1,000	»	»	0,416	»	»	»	0,249	»	»

	В 100 частях			
	вычислено	найдено		
		I	II	III
Ir · 2 = 2464	41,90	42,00	41,80	41,60
Cy · 6 = 1950	33,16	—	—	—
K · 3 = 1466,5	24,94	24,80	25,00	24,90
5880,5	100,00			

То, что мои анализы значительно уклоняются от анализов одного из таких опытных химиков, как Раммельсберг, не должно удивлять, если принять во внимание, что в то время, когда производились анализы, способ получения чистого иридия, свободного от родия, еще не был известен и что, без сомнения, соль этого химика содержала родий. В этом случае возникла та же самая ошибка, которую мы уже ранее заметили при иридиевой соли Кармродта и Урлауба. Если в иридиевой соли содержался родий, обладающий вдвое меньшим атомным весом, чем иридий, то при перечислении на иридий должен был обнаружиться избыток калия, который должен был привести к формуле IrCy + 2KCy тем более, что изоморфизм иридия с платиной считался руководящим для всех иридиевых соединений. К тому же результаты анализа Раммельсберга оказались очень неточными вследствие отсутствия правильного метода анализа.

Однако не только одни результаты моих анализов, но еще и другие основания делают мою формулу более вероятной, нежели формула названного химика. Все известные нам до сих пор двойные цианистые соединения, которые по своему составу сходны с железистосинеродистым калием, содержат воду (обычно три эквивалента). Все цианистые соединения, которые соответствуют железосинеродистому калию, безводны.

Так как иридиевая соль также безводна, то она должна принадлежать к последней группе соединений. К этому нужно еще добавить, что благодаря изоморфизму иридий ближе стоит к родию, чем к остальным платиновым металлам, и что родиевая соль также имеет этот состав.

Свободную кислоту, соответствующую цианоиридиту, я еще не приготовил, так как я должен еще ответить на многие более важные вопросы и посвятить свое время другим объектам. Однако не подлежит никакому сомнению, что это соединение может быть получено. Подобного рода попытки были уже сделаны *.

Цианородиат калия $Rh_2Cy_6 + 3K$[162]. Так как по своим свойствам эта соль аналогична предыдущей, то здесь мне остается лишь сообщить результаты ее анализов и в то же время обратить внимание на главные отличия этой соли от предыдущей. Если к раствору этой соли прибавить лишь небольшое количество какой-нибудь кислоты и в особенности уксусной кислоты, то скоро образуется слабое, непостоянное, красное (rosenrothe) окрашивание, которое, однако, быстро исчезает. Иридиевая соль при подобных условиях не изменяется. Далее, сплавленная масса, из которой получается иридиевая соль, при охлаждении имеет зеленовато-желтый цвет, масса же, получающаяся при приготовлении родиевой соли, красного цвета.

I.	0,504	г	дали	0,141	г	металла	и	0,160 г	калия
II.	0,863	»	»	0,240	»	»	»	0,271 »	»
III.	0,500	»	»	0,139	»	»	»	0,155 »	»

	В 100 частях			
	вычислено	найдено		
		I	II	III
Rh · 2 = 1304	27,62	27,77	27,81	27,80
Cy · 6 = 1950	41,32	—	—	—
K · 3 = 1466,5	31,06	31,74	31,40	31,00
4720,5	100,00			

Цианорутенат кали'я $RuCy_3 + 2K + 3HO$[163] кристаллизуется в виде маленьких, прозрачных, бесцветных,

---

* Döbereiner. Poggendorff's Annalen, Bd. XXXVII, S. 148.

квадратных таблиц, края которых ограничены плоскостями октаэдра. Он легко растворим в воде, трудно растворим в винном спирте, кристаллизуется во всевозможных пропорциях с железистосинеродистым калием, почему и нельзя получить чистую соль путем сплавления металла или его солей с железистосинеродистым калием. Сначала я пробовал получить эту соль указанным выше способом, но всегда получал при этом смешанную, но правильно кристаллизованную соль. При нагревании с соляной кислотой выделяется синильная кислота, и через продолжительное время выпадает темный, фиолетово-синий осадок, который состоит из цианистого рутения и небольшого количества цианистого калия. Хлор окрашивает раствор соли в коричнево-желтый цвет, вероятно вследствие образования перрутената, хотя при этом не удается получить кристаллической соли, так как раствор очень скоро разлагается и становится темнозеленым. И из этого зеленого раствора точно так же нельзя получить кристаллического соединения. Если к обработанному хлором коричнево-желтому раствору, пока он еще не стал зеленым, прибавить соляной кислоты, то выпадает хлопьевидный, коричневый осадок, который, вероятно, представляет собой треххлористый рутений. Если к раствору цианорутената калия прибавить сначала соляной кислоты, а затем эфира, то выделяются снежнобелые кристаллы в виде чешуек, которые представляют собой водородистое соединение цианистого рутения $RuCy_3 + H_2$[164]. Только эта соль и соответствующая соль осмия разделяют с железистосинеродистым калием указанное свойство, тогда как прочие платиновые соли этой группы при подобных условиях не дают водородистых кислот. Реакции этой соли с солями других металлов очень похожи на реакции железистосинеродистого калия.

Результаты анализа следующие:

I. 0,533 г дали 0,061 г воды
I. 0,557 г дали 0,124 г рутения и 0,184 г калия
II. 0,502 г дали 0,058 г воды
II. 0,823 г дали 0,182 г рутения и 0,276 г калия

		В 100 частях		
		вычислено	найдено	
			I	II
Ru · 1 =	650	22,10	22,26	22,10
Cy · 3 =	975	33,19	—	—
K · 2 =	977,7	33,25	33,03	33,54
HO · 3 =	337,5	11,46	11,44	11,55
	2940,2	100,00		

Рутенио-цианистоводородная кислота $RuCy_3 + H_2$[165] представляет собою блестящие, перламутровые, белые листочки; имеет сильно кислый немного вяжущий вкус, легко растворяется в воде и винном спирте, при высушивании на воздухе окрашивается лишь в очень слабосиневатый цвет, в сухом состоянии на воздухе устойчив и является безводным.

I. 0,546 г дали 0,215 г металла, 0,331 г циана и водорода по потере

II. 0,720 г дали 0,282 г металла, 0,438 г циана и водорода по потере

По формуле $RuCy_3 + 2H$ требуется 39,39% металла; анализ дал 39,37% и 39,20%.

Цианоосмиат калия $OsCy_3 + K_2 + 3HO$[166]. Эта соль по форме и свойствам одинакова с цианорутенатом калия, так как все то, что я говорил о последнем, подходит без исключения также и к цианоосмиату калия. Обе соли являются прекрасными реагентами на железо и даже лучшими, нежели железистосинеродистый калий.

Анализ этой соли более труден, нежели анализ предыдущей. Ее нужно в платиновой лодочке, в стеклянной трубке при нагревании в токе кислорода сжечь так, чтобы весь циан превратился в CO_2 и азот, а осмий— в осмиевую кислоту. Но так как часть осмиевой кислоты при этом улетучивается, то ее необходимо улавливать в приемниках, наполненных водой. Затем через трубку пропускают при нагревании водород для того,

чтобы разложить осмиат калия; далее извлекают калий и определяют его обычным способом, а остающийся металлический осмий взвешивают. Часть осмия, перешедшая в приемники в виде осмиевой кислоты, должна быть отдельно определена путем осаждения сероводородом и взвешивания. Однако при этом всегда получаются потери *.

I. 0,314 г соли дали при 150° C 0,029 г воды
II. 0,882 » » » » 150° C 0,086 » »
III. 0,709 » » » 0,239 г Os и 0,201 г калия

	В 100 частях вычислено	В 100 частях найдено
Os · 1 = 1242,6	35,17	33,70
Cy · 3 = 975	27,59	—
K · 2 = 977,7	27,67	28,34
HO · 3 = 337,5	9,57	9,50
3532,8	100,00	

О с м и о - ц и а н и с т о в о д о р о д н а я к и с л о т а, $OsCy_3 + H_2$[167]. Хотя это соединение и не было анализировано, однако не подлежит никакому сомнению, что оно имеет указанную здесь формулу, так как все его свойства и способ получения одинаковы с рутенио-цианистоводородной кислотой.

Для того чтобы сделать более наглядными реакции цианистых соединений, я сопоставляю их в следующей таблице (стр. 250).

Из этого сопоставления вытекает сказанное ранее, что каждый главный металл платиновой группы: платина, иридий и осмий, которые имеют почти одинаковый атомный вес, удельный вес и удельные объемы и, кроме того, изоморфны между собой,— имеет рядом с собой другой металл, примерно половинного с ним атомного веса, который находится с ним в очень

* Цианорутенат и цианоосмиат калия выветриваются, подобно железистосинеродистому калию, в сухом воздухе; кристаллы становятся непрозрачными и теряют воду.

тесной связи в смысле соединительных пропорций и близкой изоморфии. Яснее всего это сказывается на цианистых соединениях, но и другие соединения отнюдь не противоречат этому взгляду. Так, платина и палладий имеют по два одинакового состава окисла и хлорида и более никаких других; аммиачные основания обоих этих металлов имеют одинаковый состав и свойства.

Иридий и родий особенно характерны в своих треххлористых соединениях и дают указанные ранее аммиачные основания одинакового состава. Правда, родию недостает некоторых степеней окисления иридия, зато те, которые у них общие, настолько сходны между собой, что на это взаимное сходство нельзя не обратить внимания. С меньшей ясностью можно обнаружить сходство между осмием и рутением, хотя в цианистых соединениях оно настолько бросается в глаза, что эти вещества можно было бы принять за идентичные. В то время, как отдельные члены этой группы ближе связаны друг с другом попарно, все они объединены изоморфией, как общей связью, что особенно становится заметным в двойных хлористых солях общей формулы $P_{мет}Cl_2 + \mathit{Мет}Cl$[168], так как все эти соединения, составленные по указанной формуле, имеют одинаковую форму, образуя правильные октаэдры. Даже $RuCl_2 + KCl$[169], который в последнее время я получил в большом масштабе, имеет эту же форму. Только родий является исключением, так как до сих пор для него не удалось получить хлорид, соответствующий указанной степени окисления. Точно так же и спутники главных металлов проявляют между собой некоторое взаимное сходство; так, например, родий и палладий оба растворимы в кислом сернокислом калии и легко могут образовать с аммиаком кристаллические хлоро-аммиакаты. Далее, рутений во многих отношениях настолько сходен с родием, что я вначале ставил его рядом с последним. Для того чтобы все здесь высказанное сделать более наглядным, я добавлю в заключение еще одну сравнительную таблицу (стр. 251) главных соединений платиновых металлов[170].

Сравнительная таблица реакций цианистых соединений всех платиновых металлов

Реагенты	Платиновая соль $PtCy_2.K+3HO$[1]	Палладиевая соль $PdCy_2$, K+3HO[2]	Иридиевая соль Ir_2Cy_6, 3K[3]	Родиевая соль Rh_2Cy_6, 3K[4]	Осмиевая соль $OsCy_2$,2K+3HO[5]	Рутениевая соль $RuCy_3$,2K+3HO[6]
	Реакции					
$FeO+SO_3$[7]	Белый осадок	Белый осадок	Белый осадок	Белый осадок	Светлый фиолетово-синий осадок	Светлый фиолетово-синий осадок
Fe_2+Cl_3[8]	Светлый мясо-красный осадок	Светлый мясо-красный осадок	Светложелтый с зеленоватым оттенком осадок	Светложелтый с зеленоватым оттенком осадок	Темный фиолетово-синий осадок	Темный фиолетово-синий осадок
$CuO+SO_3$[9]	Небесно-синий осадок	Светлый фиолетово-синий осадок	Небесно-синий осадок	Небесно-синий осадок	Грязный красно-коричневый осадок	Грязный красно-коричневый осадок
Hg_2O+NO_5[10]	Темносиний осадок	Светложелтый осадок	Белый осадок	Белый осадок	Белый осадок	Белый осадок
$PbO+A$[11]	Белый осадок	Белый осадок	Реакции нет	Реакции нет	» »	» »
$ZnO+SO_3$[12]	Белый кристаллический осадок	Белый кристаллический осадок	Белый кристаллический осадок	Белый кристаллический осадок	Белый желатинозный осадок	Белый желатинозный осадок
$Pt+Cl_2$[13]	Реакции нет	Реакции нет	Реакции нет	Реакции нет	Темнокоричневое окрашивание	Темнокоричневое окрашивание
HCl, C_4H_5O[14]	» »	» »	» »	» »	Образование кристаллов металло-цианисто-водородной кислоты	Образование кристаллов металло-цианисто-водородной кислоты

[1] $K_2[Pt(CN)_4]\cdot 3H_2O$; [2] $K_2[Pd(CN)_4]\cdot 3H_2O$; [3] $K_3[Ir(CN)_6]$; [4] $K_3[Rh(CN)_6]$; [5] $K_4[Os(CN)_6]\cdot 3H_2O$; [6] $K_4[Ru(CN)_6]\cdot 3H_2O$; [7] $FeSO_4$; [8] $FeCl_3$; [9] $CuSO_4$; [10] $HgNO_3$; [11] PbX_2; [12] $ZnSO_4$; [13] $PtCl_4$; [14] $(C_2H_5)_2O$. *(Прим. перев.)*.

Сравнительная таблица главных соединений всех платиновых металлов[170]

	Платина и палладий		Иридий и родий		Осмий и рутений	
Ат. вес Уд. вес Ат. объем	1232,08 21,3 57	665,47 11,8 57	1232,08 21,83 57	651,96 11,01 57	1242,61 21—22 57	651 11 (вероятный 57 уд. вес)
Окислы	PtO — PtO_2 — —	PdO — PdO_2 — —	IrO Ir_2O_3 IrO_2 IrO_3 —	Не известен Rh_2O_3 RhO_2 Не известен —	OsO Os_2O_3 OsO_2 OsO_3 OsO_4	RuO Ru_2O_3 RuO_2 RuO_3 Не известен
Соединения с хлором и двойные соли	$PtCl_2$ — $PtCl_4$ $PtCl_2 \cdot 2RCl$ — — $PtCl_4 \cdot 2RCl$	$PdCl_2$ — $PdCl_4$ $PdCl_2 \cdot 2RCl$ — — $PdCl_4 \cdot 2RCl$	Не известен $IrCl_3$ $IrCl_4$ Не известен Первый ряд: $IrCl_3 \cdot 3RCl$ Второй ряд: $IrCl_3 \cdot 2RCl$ $IrCl_4 \cdot 2RCl$	Не известен $RhCl_3$ Не известен » » $RhCl_3 \cdot 3RCl$ $RhCl_3 \cdot 2RCl$ Не известен	$OsCl_2$ $OsCl_3$ $OsCl_4$ Не известен » » » » $OsCl_4 \cdot 2RCl$	$RuCl_2$ $RuCl_3$ $RuCl_4$ Не известен » » $RuCl_3 \cdot 2RCl$ $RuCl_4 \cdot 2RCl$
Аммиачные основания	Первый ряд: $[Pt\ 2NH_3(OH)_2]$ Второй ряд: $[Pt\ 4NH_3](OH)_2$ Третий ряд: $[Pt\ 2NH_3(OH)_4]$ Четвертый ряд: $[Pt\ 4NH_3(OH)_2](OH)_2$ Пятый ряд:	$[Pd2NH_3(OH)_2]$ $[Pd4NH_3](OH)_2$ не известен » » —	$[Ir2NH_3(OH)_2]$ $[Ir4NH_3(OH)_2]$ — $[Ir4NH_3(OH)_2](OH)_2$ $[Ir5NH_3(OH)](OH)_2$	— — — — $[Rh5NH_3(OH)](OH)_2$	— — — — —	— — — — —
Цианистые соединения	$K_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O$	$K_2Pd(CN)_4 \cdot 3H_2O$	$K_3Ir(CN)_6$	$K_3Rh(CN)_6$	$K_4Os(CN)_6 \cdot 3H_2O$	$K_4Ru(CN)_6 \cdot 3H_2O$

ПРИЛОЖЕНИЯ

ОТ РЕДАКТОРА

В истории русской химии деятельность казанского профессора химии Карла Карловича Клауса занимает почетное место. Казанская школа химии, к которой принадлежит большая плеяда блестящих химиков-органиков: Н. Н. Зинин, А. М. Бутлеров, А. М. Зайцев, В. В. Марковников, А. Е. Арбузов и другие, -и неоргаников: К. К. Клаус, М. Я. Киттары, Ф. М. Флавицкий и другие, имеет своим истоком деятельность двух химиков, почти одновременно начавших свою работу в Казанском университете: К. К. Клауса и Н. Н. Зинина. Организованная ими в специально построенном в 1837 г. здании химическая лаборатория стала центром химической мысли на многие годы.

Открытие в 20-х годах прошлого столетия богатейших платиновых месторождений на Урале привлекло внимание многих исследователей. В числе их был К. К. Клаус, проводивший систематическое химическое изучение всех шести металлов платиновой группы, из которых один — р у т е н и й — был открыт им самим. Ни один исследователь в России и за ее пределами не подвергал металлы платиновой группы столь подробному всестороннему и полному изучению, как это сделал К. К. Клаус. Только после Великой Октябрьской социалистической революции по почину проф. Л. А. Чугаева изучение платины и ее спутников вновь было поставлено на должную высоту.

Упоминая о своем знаменитом предшественнике, Л. А. Чугаев в одной из своих статей * писал: «Нельзя не обратить внимания на то обстоятельство, что в России были произведены классические работы Карла Клауса, бывшего профессором химии сначала в Казани, потом в Юрьеве (Дерпте). Ему мы обязаны не только открытием нового металла платиновой группы рутения, но и рядом систематических исследований, в большей или меньшей степени коснувшихся самой платины и ее спутников».

Однако труды К. К. Клауса имеют не только большой исторический интерес, многое в них до сих пор возбуждает живые мысли, связанные с современными проблемами строения молекул комплексных соединений. Так, вопрос о совместном поведении при химических реакциях сходных между собой элементов, не похожем на поведение каждого из них в отдельности, является злободневным теперь, как и во времена К. К. Клауса. При исследовании характера комплексных соединений, во внутренней сфере которых находится вода, сходная во многом с аммиаком, приходится обращаться за фактическим метериалом к работам К. К. Клауса. Таких примеров можно привести много.

Знание основных трудов К. К. Клауса обязательно для каждого изучающего химию комплексных соединений и химию металлов платиновой группы. Работы К. К. Клауса по химии металлов платиновой группы следует отнести к классическим трудам и его имя поставить рядом с именами других знаменитых ученых нашей страны.

В этом издании напечатаны две основные работы К. К. Клауса: «Химическое исследование остатков Уральской платиновой руды и металла рутения» и «Материалы к химии платиновых металлов».

---

* Л. А. Чугаев. О необходимости учреждения Института для изучения платины, золота и других благородных металлов. Отчеты о деятельности комиссии по изучению естественных производительных сил России, состоящей при Академии Наук. 1917, № 8, стр. 173.

К. К. Клаус печатал свои труды в 40 и 50-х годах прошлого столетия. Язык первой его работы, написанной им по-русски, во многом устарел. Химические формулы, которыми пользовался К. К. Клаус, также не соответствуют теперешнему написанию. Поэтому, сохраняя текст К. К. Клауса неприкосновенным, пришлось для облегчения чтения сделать значительное число примечаний в конце книги.

Другая из печатаемых статей представляет собой перевод книги К. К. Клауса, изданной на немецком языке в 1854 г. Перевод сделан В. В. Лебединским, ныне членом-корреспондентом Академии Наук СССР, и был напечатан в 1928 г. в «Известиях Института по изучению платины и других благородных металлов» с весьма ценными примечаниями переводчика. Мы нашли нужным воспроизвести этот перевод и примечания полностью.

В очерке жизни и деятельности К. К. Клауса содержатся новые сведения, неизвестные прежним биографам, почерпнутые из архивных и литературных данных. Все даты жизни К. К. Клауса проверены по подлинным документам, находящимся в Государственном Историческом архиве Эстонской ССР (г. Тарту).

Доктор хим. наук проф. О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ



О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ

ЖИЗНЬ И ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ КАРЛА КАРЛОВИЧА КЛАУСА

Карл Карлович Клаус — автор замечательных исследований по химии металлов платиновой группы, открывший элемент рутений, родился в городе Дерпте * 11 января 1796 г.

В начале XIX в. Тарту (Дерпт) представлял собой небольшой городок, центром которого был Университет, основанный в 1802 г. Население города составляли эстонцы (большинство), русские, немцы, шведы. Значительную, но не постоянную часть населения составляли студенты Университета.

Детство и годы учения

Отец К. К. Клауса был художником; он скончался, когда сыну шел всего четвертый год. Мать вскоре после смерти мужа вышла замуж вторично, тоже за художника. Когда мальчику шел шестой год, его мать умерла. Отчим К. К. Клауса женился снова, и мальчик жил на попечении чужих ему людей. Материальные условия жизни были не блестящи; воспитанием ребенка заниматься было некогда, и он рос предоставленный самому себе. Еще в раннем детстве у него обнаруживались способности к рисованию и лепке.

Мальчика поместили сначала в городскую школу, а потом в гимназию, где он прошел только первые классы. Несмотря на трудолюбие и превосходные успехи, из-за материальных

* Теперь г. Тарту, Эстонская ССР.

затруднений гимназию пришлось оставить. В возрасте 14 лет К. К. Клаус направился в Петербург и поступил по рекомендации знакомых учеником в одну из аптек.

Здесь ему пришлось выполнять самую разнообразную работу и помогать в приготовлении лекарств, производя несложные операции. Работая в аптеке, К. К. Клаус уже в юности усвоил приемы, необходимые химику (перегонка, растворение, взвешивание и пр.). Там же он познакомился с различными лекарственными растениями, научился их различать и применять. Необыкновенное трудолюбие, настойчивость и недюжинные способности К. К. Клауса ярко проявились на этой работе. Свой досуг он употреблял для пополнения образования: по учебникам изучал фармацию, химию, ботанику и другие науки. За короткое время он сумел подготовиться и сдать в 1815 г. экзамен на аптекарского помощника. В 1816 г. К. К. Клаус сдал при Дерптском университете экзамен на провизора, а в 1817 г. при Петербургской медико-хирургической академии — на аптекаря 2-го класса.

Работа в аптеке

Сделавшись самостоятельным человеком, К. К. Клаус смог устроить свою жизнь по своему желанию и склонности. Он выбрал в качестве места жительства г. Саратов. Возможно, что этот выбор был вызван случайными обстоятельствами, а может быть, как говорил биограф К. К. Клауса Б. Н. Меншуткин, был связан с постоянными занятиями ботаникой и желанием изучать на практике мало известную тогда флору заволжских степей. В 1817 г. К. К. Клаус поступил на место провизора в одну из Саратовских аптек. В Саратове он прожил около четырех лет[171].

В 1821 г. К. К. Клаус женился[172] и в этом же году открыл свою аптеку в г. Казани, куда и переехал.

Казань в то время была значительным городом и культурным центром Поволжья. Открытый в 1804 г. Казанский университет привлекал значительные культурные силы и стре-

мящуюся к науке молодежь. В Казани К. К. Клаус нашел сочувствие и поддержку своим научным интересам. Благодаря репутации знатока природы степей он стал непременным советчиком и участником разного рода поездок, экспедиций для исследования природы края. Его общительный характер и готовность помогать всем, кто нуждался в его знаниях, способствовали этому[173].

Летом 1827 г. К. К. Клаус вместе с географом Эверсманом занимался обследованием местности между Уралом и Волгой, собрал ценные сведения о флоре Заволжских степей. Материалы этой экспедиции вошли в труд К. К. Клауса «Приволжская флора», напечатанный в 1851 г. Петербургской Академией Наук.

В 1828 г. профессор физики и химии Казанского университета (впоследствии академик) А. Я. Купфер[174] совершил поездку по Уралу с целью провести метеорологические и геофизические наблюдения. В этой поездке Купфера сопровождал К. К. Клаус. Отчет Купфера о поездке по Уралу был напечатан в Париже в 1833 г. *; к отчету приложен альбом цветных зарисовок in folio, сделанных К. К. Клаусом во время поездки.

Поездка на Урал несомненно имела большое влияние на формирование К. К. Клауса как ученого. Из Казани путешественники поехали по маршруту: Бугульма, Уфа, Златоуст, Миасс. Они посетили гору Таганай, золотые прииски и цирконовую копь близ Миасса и металлургические заводы. Из Златоуста в Миасс путешественников сопровождал знаменитый металлург П. П. Аносов[175], работавший на златоустовских заводах и занимавшийся в то время геологическими изысканиями. Из Миасса Купфер со спутниками вернулся в Златоуст и затем проехал в Челябинск, Кыштым, Екатеринбург, Невьянск, Нижний Тагил, Кушвинский и Богословский заводы, Верхотурье и далее через Пермь обратно в Казань. Поездка продол-

* A. Th. Kupffer. Vojage dans l'Oural, entreprie en 1828, Paris, 1833.

жалась полтора месяца. Часть пути была проведена совместно с экспедицией шведских ученых. Путешественники осматривали металлургические заводы, золотые прииски, рудники и копи. Будучи в Нижнем Тагиле и Кушве, они посетили платиновые прииски, открытые за 3—4 года до этого. В отчете Купфера обращено на это особое внимание и приведены данные о добыче платины за первые годы существования уральской платиновой промышленности.

Нет никакого сомнения, что интерес к платиновым металлам возник у К. К. Клауса именно во время этой поездки. Действительно, открытые в 1824—1826 гг. платиновые россыпи и добываемая сырая платина представляли весьма любопытные и мало исследованные объекты. Интерес к платине у К. К. Клауса сохранился, как видно из дальнейшего, на всю жизнь.

Окончание Университета. Получение ученой степени

Близость к людям науки и большой интерес к научным исследованиям заставили К. К. Клауса бросить аптеку и заняться химией. С января 1830 г. по сентябрь 1831 г. с перерывами он работал в Казанском университете при кабинете химии. Летом 1830 г. в Поволжье свирепствовала холера. К. К. Клаус принимал активное участие в борьбе с эпидемией. В формулярном списке о его службе это отражено такой записью: «Во время свирепствовавшей болезни был употребляем по частным домам в г. Саратове для подания помощи страждущим и действовал в сем случае с успехом в августе 1830 г.». Затем К. К. Клаус управлял в течение нескольких месяцев аптекой в г. Саратове «за отсутствием провизора». В конце 1830 г. он вернулся в Казань. В 1831 г. он принял предложение занять должность инспектора (ассистента) химического кабинета в Дерптском университете. В этой скромной и плохо оплачиваемой должности для К. К. Клауса главным была возможность продолжать образование. Прежде всего надо было пройти университетский курс. За несколько лет он проштудировал ряд руко-

водств и сдал экзамены, требуемые для получения звания кандидата, т. е. окончившего университет. Не останавливаясь на этом, К. К Клаус сдал магистрантские экзамены, необходимые для получения ученой степени магистра, а в 1837 г. успешно



Тартуский (Дерптский) университет (основан в 1802 г.).

защитил магистерскую диссертацию на тему: «Основания аналитической фитохимии» * и получил степень магистра фармации.

Материалом для этой магистерской диссертации в значительной мере послужили результаты наблюдений и исследований, проведенных летом 1836 г. при поездке в Заволжские солончаковые степи вместе с профессором химии Дерптского универ-

* Химии растений.

ситета Фр. Гёбелем. Все ботанические наблюдения производились К. К. Клаусом. Они опубликованы под заглавием «Путешествие в степях Южной России, предпринятое Ф. Гёбелем в сопровождении К. Клауса и А. Бергмана» в двух томах на немецком языке (Дерпт, 1837 и 1838). Многочисленные рисунки книги выполнены собственноручно К. К. Клаусом. За это сочинение его авторам Академия Наук присудила Демидовскую премию.

Получение степени магистра давало право занимать кафедру в университете. К. К. Клаус получил возможность оставить тесный Дерпт и вернуться в Казань. Он подал заявление министру просвещения с просьбой предоставить ему кафедру фармации в Казанском университете, которая тогда была свободной. Министр предложил К. К. Клаусу прочесть пробную лекцию в Петербургской медико-хирургической академии. Это серьезное испытание К. К. Клаус сдал блестяще. 29 мая 1837 г. он прочел лекцию «О скорейшем способе приготовления химико-фармацевтических препаратов» с демонстрацией приготовления ряда таких препаратов. Лекция имела успех. После этого министр просвещения назначил его адъюнктом Казанского университета, но не по кафедре фармации, как хотел К. К. Клаус, а по кафедре химии, также пустовавшей.

В Казанском университете

До К. К. Клауса химию в Казанском университете преподавал И. И. Дунаев [176], при котором и преподавание и научная работа были на низком уровне. Главным и чуть ли не единственным научным трудом И. И. Дунаева была лекция на тему «О пользе и злоупотреблениях наук естественных и о необходимости их основать на христианском благочестии», читанная им в 1821 г. С 1835 г. преподавание химии было поручено молодому кандидату наук, воспитаннику Казанского университета, талантливому химику, впоследствии известному открытием способа получения анилина, Н. Н. Зинину[177]. Им был организован химический кабинет, содержавший необходимые приборы,

реактивы и посуду для демонстрационных опытов и производства несложных анализов. Начинаниям Н. Н. Зинина много способствовал ректор университета, гениальный математик Н. И. Лобачевский[178].

К. К. Клаус вместе с Н. Н. Зининым принялся за организацию хорошей химической лаборатории. Во вновь построенном по проекту архитектора Коринфского флигеле для химической лаборатории они получили шесть комнат, в том числе большой зал для работ. Рядом находилась аудитория, приспособленная для демонстрации опытов. Для приобретения оборудования, посуды и реактивов К. К. Клаус и Н. Н. Зинин добились ассигнования значительной суммы — в 10 тыс. рублей ассигнациями. Через год, когда оборудование лаборатории и аудитории было закончено, химическая лаборатория Казанского университета могла быть названа одной из лучших университетских лабораторий. Таким образом, в этот подготовительный 1837/38 г. Н. Н. Зининым и К. К. Клаусом был заложен прочный фундамент для развития экспериментальных работ по химии.

Первой работой, которую провел К. К. Клаус в новой лаборатории, было аналитическое исследование Сергиевских минеральных вод. Летом 1838 г. К. К. Клаус в сопровождении студента Кабалерова был командирован на Сергиевские воды, которые подробно изучил на месте, а затем исследовал их в лаборатории Университета. Эту свою работу под заглавием «Химическое разложение Сергиевских Минеральных вод» К. К. Клаус напечатал и представил второму отделению философского факультета Казанского университета для соискания ученой степени доктора фармации. Защита ее состоялась 23 декабря 1838 г. После этой защиты К. К. Клаус был утвержден экстраординарным профессором, а в 1843 г., по избранию Советом университета, назначен ординарным профессором химии.

Вслед за первой работой К. К. Клаус выпустил в течение 1839—1840 гг. ряд работ по химии: об изучении роданистых

соединений металлов, изучении действия галоидов на камфору и аналитическое исследование вод Казани. Все эти работы не имели систематического характера. Лишь с 1840 г. работы К. К. Клауса получают определенное направление: он начинает изучать металлы платиновой группы и не изменяет этому направлению в течение всей своей жизни.

Одновременно с перечисленными научными работами и организационной деятельностью К. К. Клаус вел преподавание химии студентам. Н. Н. Зинин в конце 1837 г. уехал в научную командировку за границу и вернулся в Казань лишь весной 1841 года. В отсутствие Н. Н. Зинина вся преподавательская работа легла на К. К. Клауса, который не только не тяготился этим, а работал с увлечением. В течение трех лет К. К. Клаус читал неорганическую и органическую химию по 3 часа каждую неделю. Руководством для его курса неорганической химии служил учебник Гесса «Основы чистой химии», а также книги Митчерлиха и Грагама *, по органической химии — курс Либиха и собственные записки, которые он намеревался издать.

С 1841 г. Н. Н. Зинин, возвратившийся в Казань после защиты докторской диссертации в Петербурге, был утвержден экстраординарным профессором по кафедре химической технологии. С 1842 г. Н. Н. Зинин и К. К. Клаус делили друг с другом преподавание всех разделов химии. Н. Н. Зинин читал органическую химию; кроме того, он открыл специальный курс аналитической химии. К. К. Клаус читал неорганическую химию.

В качестве помощников профессора химии имели лаборантов. В Казани К. К. Клаус работал с лаборантом Е. Я. Бахманом, аптекарским помощником, которого в 1839 г. сменил К. К. Гросс, также аптекарский помощник, ушедший в 1844 г. Короткое время работал аптекарь Гельман, а затем с 1844 по 1848 г.— М. Я. Киттары, окончивший Казанский университет

---

* Mitscherlich. Lehrbuch der Chemie и Graham. Lehrbuch der Chemie.

незадолго до назначения его лаборантом. В 1848 г. Киттары защитил диссертацию и был назначен адъюнктом. Впоследствии он сделался известным профессором технологии и химии. С 1848 г. полтора года работал в должности лаборанта Лянгель, ставший затем доцентом фармации, а после него Ф. К. Грахе, аптекарский помощник, впоследствии провизор.

Исследование металлов платиновой группы. Открытие рутения

В 1821 г. была открыта на Урале платина. В течение нескольких лет стали известны очень богатые платиновые россыпи. Русское правительство в 1828 г. начало чеканку платиновой монеты. Очищалась платина по способу, предложенному русскими инженерами П. Г. Соболевским [3] и В. В. Любарским [179]. Содержавшиеся же в платиновой руде другие ценные металлы платиновой группы — палладий, родий, иридий и осмий не выделялись и оставались в так называемых «платиновых остатках». Эти остатки были двух видов: «первые», или «нерастворимые», остатки получались после обработки сырой платины (руды) царской водкой; вторые получались из растворов, после осаждения из них платины, восстановлением железом. Те и другие «остатки» скапливались на Петербургском монетном дворе. Правительство, озабоченное нахождением иного применения для платины, кроме чеканки монеты, и разработкой способов получения других металлов платиновой группы рассылало платиновую руду ученым в России и за границу для исследования.

В числе ученых, изучавших русскую платиновую руду, был знаменитый Я. И. Берцелиус в Стокгольме, Ф. Вёлер в Геттингене, Ф. Гёбель и Г. В. Озанн в Дерпте, Р. Германн в Москве, А. Л. Снядецкий в Вильно и др. Берцелиус не обнаружил в нерастворимых остатках ничего, что не было бы известно после работ В. Волластона и С. Теннанта с американской платиной. Эти английские химики открыли: первый — палладий и родий, второй — иридий и осмий. С результатами

анализов Берцелиуса находились в противоречии результаты исследований дерптского профессора Озанна. В 1828 г. Озанн описал три «новых металла» — плуран, рутений и полин.

К. К. Клаус, интересовавшийся химией платиновых металлов, задумал разрешить это противоречие. Он направил к П. Г. Соболевскому просьбу о присылке ему материала, в 1841 г. получил от него 2 фунта «платиновых остатков» и приступил к их исследованию.

Исследование этих «остатков» уже с первых шагов привело к важным результатам. К. К. Клаус повторил многие реакции платиновых металлов и нашел многие литературные данные о них неточными или недостаточными. Он проверил методику анализа остатков и тщательно определил, из чего они состоят. Анализы показали, что «остатки» представляют собой очень богатый платиновый материал: кроме осмия, иридия и родия, они содержали до 10% платины. Богатство остатков, находившихся без употребления в значительном количестве в Петербургском монетном дворе, показалось К. К. Клаусу настолько важным, что он, написав об этом горному начальству, в 1842 г. сам поехал в Петербург.

Доложив о своих результатах министру финансов Е. Ф. Канкрину, весьма интересовавшемуся платиновым делом, Клаус добился разрешения на получение большого количества платиновых остатков для дальнейшего исследования. Он получил полпуда (8 кг) остатков и, вернувшись в Казань, продолжал свои исследования.

Вновь полученный материал оказался значительно беднее предыдущего. «Надежда применить мой способ для выгодного добывания из них платины, исчезла, осталось только исследование, интересное для науки»,— писал К. К. Клаус.

Однако это не остановило его работы. В течение двух лет он с огромным увлечением отдавался изучению полученного материала и в 1844 г. сделал первое сообщение о своих результатах в печати. Первое краткое сообщение об открытии в платиновых остатках нового неизвестного до этого

металла — рутения — было напечатано в Бюллетенях Петербургской Академии Наук (т. III, 1844, стр. 353). К. К. Клаус получил около 6 г рутения, изучил некоторые его химические соединения и определил его атомный вес.

Некоторые препараты рутения К. К. Клаус послал в Стокгольм знаменитому Я. И. Берцелиусу. Последний, исследовав эти препараты, ответил, что не может согласиться с тем, что это новый металл, а не смесь уже известных. К. К. Клаус отправил новые препараты Берцелиусу и через несколько недель получил благоприятный ответ: Берцелиус не только признавал правоту К. К. Клауса, но и счел нужным поместить сообщение об его открытии и исследованиях в издававшемся им ежегоднике (Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und Mineralogie; von Jacob Berzelius. 1845, стр. 205—213).

В 1844 г. в Ученых записках Казанского университета К. К. Клаус напечатал обстоятельную работу, занимающую 188 страниц: «Химическое исследование остатков Уральской платиновой руды и металла рутения» с подробным описанием результатов четырехлетней напряженной работы. В 1845 г. эта работа вышла в Казани отдельной книжкой. На ее второй титульной странице стоит посвящение великому русскому математику Николаю Ивановичу Лобачевскому, бывшему тогда ректором Казанского университета.

Названная работа К. К. Клауса состоит из шести глав. Первая глава содержит описание исследования богатых платиновых остатков: метод их анализа и выводы из данных анализов. Во второй главе описаны методы выделения чистых металлов платиновой группы. В третьей — описаны способы обработки бедных остатков. Четвертая глава содержит описание выделения рутения, свойств некоторых его соединений, определение его атомного веса. Пятая глава посвящена способам получения чистых металлов платиновой группы из бедных остатков. В последней, шестой главе описаны некоторые соединения и свойства уже известных платиновых металлов.

При исследовании и обработке богатых остатков К. К. Клаус применил уже известные способы перевода в раствор и разделения металлов платиновой группы и критически их рассмотрел. Для перевода в раствор нерастворимых в царской водке остатков им был применен метод, предложенный Ф. Вёлером — хлорирование при высокой температуре. Метод дал в руках К. К. Клауса очень хорошие результаты. Способ же отделения платины от иридия и других металлов при помощи осаждения примесей известью, применявшийся на Петербургском монетном дворе, был им отвергнут. Известь осаждает не только примеси, но и платину в таких значительных количествах, что выход ее значительно снижается.

К. К. Клаус взамен этого способа предложил два новых метода. Первый заключается в том, что раствор в царской водке, содержавший платину и все примеси в виде солей, выпаривался досуха и соли прогревались до 200°. После этого соли растворялись в воде и платина осаждалась хлористым аммонием. В этом случае осадок не содержал примесей; платина была чиста. Отдельными опытами с солями иридия было показано, что после нагревания их до 200° иридий переходит в неосаждаемую хлористым аммонием форму — соединение трехвалентного иридия.

Второй способ заключался в том, что к раствору платиновых металлов прибавлялась серная кислота и раствор выпаривался досуха. После растворения солей в воде хлористый аммоний осаждал лишь одну платину. Иридий, как и в первом случае, переходил в неосаждаемую форму *.

К. К. Клаус изучил действие буры на соли платиновых металлов и применил ее для грубого разделения родия и рутения от остальных платиновых металлов. Им так же получены препараты чистых металлов и их соединений.

---

* Описания методов получения чистой платины были опубликованы К. К. Клаусом еще и отдельной статьей в Горном журнале за 1844 г., ч. 2, стр. 255.

При изучении бедных остатков К. К. Клаус применил способ перевода их в раствор спеканием с селитрой. Далее он применил известные способы определения и разделения платиновых металлов. Однако от внимательного глаза исследователя не укрылось то обстоятельство, что раствор, полученный после обработки спека царской водкой и отгонки осмия в виде летучей четырехокиси, ведет себя не так, как раствор иридия и родия. Этот раствор, обработанный сероводородом, давал «густой сапфирно-синий цвет. Ни иридий, ни родий, ни один из других металлов не вели себя таким образом». Это убедило К. К. Клауса в присутствии неизвестного еще элемента.

Этот элемент, названный в честь России рутением (Ruthenia — по латински Россия) был выделен в чистом виде и подробно охарактеризован.

Реакция с сероводородом и в настоящее время применяется для определения рутения.

К. К. Клаус не ограничился только исследованием реакций вновь открытого им элемента с различными реагентами. Он определил его атомный вес. В качестве исходного вещества для этой цели были взяты кристаллы K_2RuCl_5. Был проделан целый ряд анализов этой соли, из которых вычислен атомный вес рутения, оказавшийся равным 651,4 (атомный вес кислорода считался равным 100), или, пересчитывая на атомный вес кислорода, равный 16, получим 104,2. Это весьма близко к ныне принятому атомному весу рутения, равному 101,7.

К. К. Клаус довольно подробно описал кислородные, сернистые, хлористые соединения рутения и ряд двойных солей хлористого рутения с хлористым калием, натрием и аммонием.

При работе с бедными остатками К. К. Клаус дал весьма ценную методику анализа осмистого иридия и сырой платины.

Наконец, надо отметить весьма тщательную работу К. К. Клауса над соединениями уже известных металлов платиновой группы. Он критически подошел к данным предшествовавших исследователей, в том числе и Берцелиуса, считавшегося непререкаемым авторитетом в химии платины.

Как видно из этого краткого описания, первая работа К. К. Клауса по химии металлов платиновой группы не была эпизодической работой по этому вопросу, подобно многим работам в этой области. Это исследование — глубокое и основательное, заложившее прочный фундамент химии платиновых металлов и давшее важнейшее открытие нового элемента — рутения,— мы с полным правом можем назвать классическим.

Современники К. К. Клауса высоко оценили его работу. За исследование платиновых остатков и открытие рутения К. К. Клаусу на основании представления академиков Гесса и Фрицше Академия Наук присудила Демидовскую премию.

В 1838 г. К. К. Клаус был избран в члены Московского Общества испытателей природы, а в 1850 г.— членом-корреспондентом Петербургской медико-хирургической академии.

Весьма важно отметить, что К. К. Клаус очень деликатно подошел к трудам своего предшественника по изучению платиновых металлов Г. В. Озанна. Как было сказано выше, Озанн опубликовал работу, в которой заявил об «открытии» им в платиновой руде трех новых элементов: плурана, рутения и полина. Открытие не было подтверждено Берцелиусом, и сам Озанн не смог его воспроизвести. Это произошло потому, что Озанн работал примитивными методами: применял паяльную трубку и простейшие химические приемы. Тем не менее, К. К. Клаус нашел возможным, давая название открытому им металлу, сохранить название одного из металлов Озанна. Он пишет в своей первой статье, напечатанной в Бюллетенях Академии Наук *: «Этот металл я назвал рутением потому, что он в небольшом количестве находится в теле белого цвета, о котором упоминает Озанн и которое главнейше состоит из кремнезема, титановой кислоты, окиси железа и цирконовой земли. Озанн, который это тело принял за особенную окись металла, назвал его окисью рутения. Озанну не удалось открыть

* Цитирую по переводу Бека с немецкого, напечатанному в «Горном журнале», 1845, ч. 1, кн. 2, стр. 269.

новый металл единственно потому, что окись рутения он несколько раз извлекал хлористоводородной кислотою, а между тем не исследовал раствор, принимая нерастворившийся остаток за новый окисел».

Сам Озанн в статье, опубликованной в «Горном журнале» в 1845 г. (кн. 7, стр. 137) отказался от претензии на открытие рутения, написав, что он «не имел никогда под рукой этого замечательного металла».

Из цитированных слов К. К. Клауса видно, что открытие рутения было результатом чрезвычайно внимательного и чуткого труда, огромного терпения и аналитического таланта. В то время у химика не было путеводных нитей, по которым он бы мог итти уверенно к новому открытию: не было еще периодического закона гениального Д. И. Менделеева, не было даже хорошо установленных атомных весов многих химических элементов. Поэтому приходилось руководствоваться лишь тонкими наблюдениями над свойствами соединений элементов, подмечать необычное их поведение в том или ином случае и по этим признакам догадываться о присутствии неизвестного элемента.

К. К. Клауса надо поставить в ряду классиков науки. Он стоит много выше не только Г. Озанна, но и химика Берцелиуса, не смогшего обнаружить в присланной ему платиновой руде нового элемента.

Необходимо отметить весьма интересное «Прибавление» к пятой главе сочинения К. К. Клауса, содержащее результаты исследования американской — Барбакоаской (из Колумбии) платиновой руды и ее остатков. К. К. Клаус получил ее из Парижа и подробно исследовал. Эту же руду перед этим изучал Берцелиус, но не обнаружил в ней ничего нового. К. К. Клаус после тщательного анализа установил в ней присутствие 1,5 % рутения.

Казанская лаборатория, в которой работал К. К. Клаус, не была приспособлена для проведения операций хлорирования нерастворенных остатков, выщелачивания, сплавления

руды с селитрой и других в крупных масштабах. К. К. Клаусу пришлось обрабатывать большие количества «остатков» для переведения их в растворимое состояние. Все это делалось почти без помощников в условиях, вредных для здоровья и иногда опасных для жизни, без вытяжных шкафов и газа, нагреванием самодельных приборов при помощи углей и выщелачиванием солей в больших глиняных чашках. Тяжесть труда еще усугублялась свойствами самих платиновых металлов: осмий легко дает четырехокись — летучее вещество с едким запахом. К. К. Клаус писал в своем труде: «При работе с осмистым иридием надобно остерегаться от паров осмиевой кислоты. Это весьма летучее вещество принадлежит к самым вредным телам и действует преимущественно на легкие и глаза, производя сильные воспаления. Я много терпел от нее». И далее: «При работах в большом виде необходимо производить расплавление осмистого иридия в особо на то устроенной печи, в которой все пары уносятся в трубу. При выливании расплавленной, раскаленной массы надо привязать ко рту мокрую губку».

В таких условиях К. К. Клаус работал и находил пути к устранению трудностей.

Дальнейшая работа в Казанском университете

Опубликовав свою работу в 1844 г., К. К. Клаус интенсивно продолжал изучение платиновых металлов, расширяя и углубляя познания в этой интереснейшей области неорганической химии. Результаты этих работ он посылал для опубликования в Бюллетенях Петербургской Академии Наук.

В 1847 г. Н. Н. Зинин покинул Казань и переехал в Петербург. К. К. Клаус остался единственным профессором химии в Казанском университете. Такое положение продолжалось в течение трех учебных годов 1847/48, 1848/49, 1849/50, но с 1850/51 г. он читал только органическую химию. Курс неорганической химии он передал одному из немногих своих

учеников Александру Михайловичу Бутлерову[180]. Бутлеров в 1851 г. получил ученую степень магистра химии, после выполнения в лаборатории К. К. Клауса и защиты диссертации на тему «Об окислении органических соединений».

Страстный любитель ботаники К. К. Клаус не оставлял своих занятий по изучению флоры Заволжья. Каждое лето он проводил более или менее длительные экскурсии в степи Саратовской и Астраханской губерний.

Весьма интересна и поучительна характеристика К. К. Клауса, данная ему позднее его великим учеником А. М. Бутлеровым в воспоминаниях, относящихся ко времени их совместной работы в Казанском университете: «Не могу вспомнить иначе, как с глубокой благодарностью и об этом старом наставнике своем. Ему было тогда около 50-ти лет, но он с истинно юношеским жаром предавался своей двойной любви к химии и ботанике. По временам он принимался за свой гербарий и сидел за ним почти безотрывно целые дни в течение нескольких недель. А когда плодом этого сидения являлась капитальная статья по ботанической географии Приволжских стран, то К. К. Клаус с таким же рвением переходил к химическим работам, и ему случалось просиживать в лаборатории безвыходно даже летние долгие дни с утра, не обедая, до вечера, закусив калачем в ожидании позднего обеда. Увлекаясь наукой до такой степени, К. К. Клаус, понятно, не мог относиться к ищущей знания молодежи иначе, как с самым теплым вниманием».

«Самая типическая наружность К. Клауса представляла много симпатичного. Он был среднего роста, худощавый, с длинными седыми волосами на затылке, лысой вершиной головы, всегда закинутой немного назад; цвет его лица был замечательно свеж, яркий румянец не сходил у него со щек; его добрые серо-голубые глаза приветливо смотрели поверх золотых очков, спущенных на конец носа, который К. К. Клаус имел привычку как-то характерно морщить на переносье, когда всматривался, например, в кого-нибудь вошедшего. По

живости движения он казался совсем молодым человеком, и эта живость, соединенная с громадной рассеянностью, не раз подавала повод к различным приключениям, в которых личность профессора рисовалась всегда в свете более или менее симпатичном. Как химик, К. К. Клаус был поклонником Берцелиуса и в этом отношении не вполне сходился с Н. Н. Зининым — учеником и последователем Либиха»[181].

Симпатичным, но чудаковатым человеком рисует К. К. Клауса в своих воспоминаниях проф. Н. П. Вагнер[182]. По его словам, К. К. Клаус был «добрейшим, симпатичнейшим, честнейшим» человеком. Он имел обыкновение каждое утро проводить в лаборатории за исследованием химии платиновых металлов. Все растворы он пробовал на вкус. Было непонятно, как он не сжигает себе языка кислотами и не отравляется. «Впрочем, язык его был до некоторой степени застрахован, — говорит Н. П. Вагнер,— на нем лежала широкая полоса нюхательного табаку, который он имел привычку постоянно, безостановочно нюхать».

В 1850 г. освободилась кафедра фармации в Дерптском университете и должность заведующего фармацевтическим институтом[183], являвшимся единственным этого рода учреждением в России. Совет Дерптского университета запросил согласие К. К. Клауса, питомца университета, занять данную кафедру. Получив согласие К. К. Клауса, Совет единогласно избрал его 12 марта 1852 г. профессором фармации.

К. К. Клаус, докончив учебный год, передал А. М. Бутлерову кафедру химии Казанского университета, летом 1852 г. совершил четырехмесячную ботаническую экскурсию в Астраханскую губернию и осенью 1852 г. переехал в г. Дерпт (Тарту).

В 1854 г. праздновался 50-летний юбилей Казанского университета. К. К. Клаус в честь этого события собрал все свои работы, проделанные в Казанской лаборатории после 1844 г. и частично опубликованные в виде отдельных заметок в Бюллетенях Академии Наук, и напечатал их отдельной книжкой, вышедшей в 1854 г. в Дерпте на немецком языке «Beiträge

zur Chemie der Platinmetalle. Festschrift zur Jubelfeier des fünfzigjährigen Bestehens der Universität Kasan» *.

Этот труд, написанный почти 100 лет назад, и теперь весьма интересен для всех, изучающих химию металлов платиновой группы. Первая глава труда касается способов выделения чистых металлов из «платиновых остатков» и кратко повторяет написанное ранее, в 1844 г. Во второй главе описываются способы испытания платиновых металлов на чистоту. Здесь впервые описываются оригинальные методы при помощи реакций, предложенных К. К. Клаусом, так, например, испытание иридия и родия на содержание рутения, испытание рутения на содержание иридия и др. В следующей главе приводятся в систематическом порядке характерные реакции всех шести платиновых металлов. Многие из них впервые предложены К. К. Клаусом. Так им впервые получен характерный для родия осадок хлоропентаминовой соли, впервые исследовано отношение солей платиновых металлов к буре и т. д. Изучая реакции осмия с различными реагентами, К. К. Клаус получил в ряде случаев результаты, отличающиеся от результатов Розе, что подробно отмечено в специально составленной таблице.

Все реакции рутения предложены К. К. Клаусом.

В конце третьей главы сделано обобщение сведений о реакциях шести платиновых металлов и приведена таблица характерных реакций.

Весьма важна четвертая глава труда К. К. Клауса, названная им: «Видоизменения, которые претерпевают первоначальные реакции отдельных платиновых металлов от примесей прочих металлов этой группы».

В ней рассматривается модифицирующее действие одних металлов на реакции других. К. К. Клаус является первым исследователем этого явления, до сих пор еще очень мало

* Материалы к химии платиновых металлов. Юбилейная статья по случаю пятидесятилетия существования Казанского университета См. стр. 137—251 настоящей книги.

изученного. Впервые были отмечены случаи соосаждения металлов друг с другом. К. К. Клаус рассмотрел реакции смесей платиновых металлов попарно и сделал весьма интересные обобщения.

В пятой главе кратко охарактеризованы методы количественного анализа платиновой руды и ее остатков.

В шестой главе К. К. Клаус подробно рассмотрел химические свойства родия и сравнил их со свойствами иридия. Он дал характеристику десяти соединениям этих металлов с тщательными анализами их свойств.

В следующей главе: «О платиновых основаниях» К. К. Клаус остановился на природе аммиачных соединений платины.

В воззрениях К. К. Клауса отразились его симпатии к Берцелиусу, полагавшему, что все окислы разделяются на положительно и отрицательно заряженные. Соединения их, т. е. соли, образуются вследствие притяжения разноименных зарядов. Либих доказал возможность замены водорода на хлор в органических соединениях, т. е. показал несостоятельность учения Берцелиуса для органических соединений. Лоран и Жерар противопоставили прежней системе Берцелиуса новое учение о типах химических соединений. Аммиачные соединения металлов Жерар толковал как замещенный аммоний. Так, например, зеленая соль Магнуса истолковывалась как хлористый аммоний, в котором один эквивалент водорода замещался одним эквивалентом платины.

К. К. Клаус привел в своем сочинении ряд фактов, находящихся в явном противоречии с этой аммонийной теорией и отверг ее, как непригодную для платиновых оснований. Он выдвинул мысль, которая весьма близка к теперешним воззрениям на строение аммиакатов платины и других тяжелых металлов. К. К. Клаус писал: «Если таким образом, мы не примем эти рискованные гипотезы.как выход из положения, а спросим факты, то получим важное для химии заключение, что в некоторых соединениях аммиак, как основапие, может играть пасс вную

роль и, подобно воде, играть роль основания или не играть этой роли (разрядка *К. К. Клауса. — О. З.*). На основании этого заключения, которое неопровержимо вытекает из большого числа фактов, платиновые основания можно рассматривать как соединения пассивного аммиака с окислами металлов, в которых способность к насыщению зависит от металлического окисла» (разрядка *К. К. Клауса — О. З.*).

В этих словах нам близки мысли об аммиаке и воде, как неактивных заместителях, и о металле, по-нашему, — о центральном атоме, от которого зависит число этих заместителей.

Взгляды К. К. Клауса в то время казались отсталыми, но теперь мы должны оценить их по достоинству, как более правильные.

В последних главах (восьмой и девятой) своего сочинения К. К. Клаус описывает ряд новых соединений, полученных им. Описаны соединения родия и иридия с аммиаком — пентамминовые соли, даны их анализы и приведены их свойства, описано получение и свойства цианистых соединений платиновых металлов и приведены результаты их анализа.

Наконец в заключение своего труда К. К. Клаус привел сравнительные таблицы химических соединений шести металлов платиновой группы.

«Материалы к химии платиновых металлов» представляют ценнейший вклад в химическую науку и, несомненно, должны быть отнесены к выдающимся сочинениям.

В Дерптском университете

С 1852 г. начался последний период научной деятельности К. К. Клауса как профессора фармации Дерптского университета. Он получил хорошо оборудованную лабораторию в Фармацевтическом институте[183], где мог продолжать свои научно-экспериментальные работы. Учебная работа также была хоро-

шо организована. В то время Дерптский университет был одним из лучших в России. Лекции К. К. Клауса пользовались большим успехом. И студенты, и профессорско-преподавательский состав университета относились к К. К. Клаусу с большим уважением и симпатией. В таких условиях работы К. К. Клауса по химии металлов платиновой группы быстро начали давать интересные результаты. За время с 1852 по 1862 г. Клаус опубликовал в Бюллетенях Петербургской Академии Наук и параллельно в «Journal für praktische Chemie» несколько обширных статей: о перрутеновой кислоте (1859), о рутениевых основаниях (1862), об общих свойствах платиновых металлов (1858), о платиновых основаниях (1855) и др.

В этих работах К. К. Клаус продолжал исследовать свойства металлов платиновой группы, уточнял химические реакции и состав химических соединений, а главное сделал ряд обобщений, позволивших охарактеризовать семейство платиновых металлов и сопоставить наиболее сходные между собой металлы: рутений и осмий, иридий и родий, платину и палладий.

Особенно большое внимание К. К. Клаус уделил химии осмия и открытого им рутения. В деле изучения химии осмия К. К. Клаусу помогал его ученик Эмиль Якоби, который в 1863 г. представил в конференцию Петербургской медико-хирургической Академии * диссертацию на тему «Монография металла осмия».

Но кроме исследований платиновых металлов, К. К. Клаус выпустил также несколько работ, имеющих прямое отношение к преподаваемой им дисциплине — фармации: о количественном определении теина, о количественном определении алколоидов хинина (1862) и таблицы количественного анализа для фармацевтов и врачей (6 таблиц, 1862).

Выдающиеся работы К. К. Клауса были по заслугам оценены Российской Академией Наук: в заседании 29 декабря 1861 г. он был избран ее членом-корреспондентом[184].

* Кафедрой химии там заведывал Н. Н. Зинин.

Поездка за границу

В результате 20-летней работы над платиновыми металлами у К. К. Клауса появилось желание составить большую монографию, посвященную их химии, технологии и применению в технике.

Для осуществления этого намерения нужно было посетить Западную Европу, чтобы ознакомиться с лабораториями и заводами, занимающимися получением и обработкой платины, с литературой в библиотеках научных центров. В 1862 г. минуло 25 лет службы К. К. Клауса и он был единогласно оставлен Советом университета на следующее пятилетие. Кроме того, по его просьбе ему была предоставлена заграничная командировка и необходимые для этого денежные средства. В мае 1863 г. К. К. Клаус направился за границу — в Германию, Францию и Англию.

Работы К. К. Клауса были всем известны, и его поездка явилась для него триумфом, его встречали с почетом и радушием. В Берлине он встретился с выдающимися химиками и физиками того времени — с Генрихом и Густавом Розе, с Магнусом, с Поггендорфом и многими другими. Берлинская Академия наук избрала его своим членом-корреспондентом.

На заводах К. К. Клаусу были показаны детали производств, к которым обычно никто из посторонних не допускался. Он познакомился с промышленными предприятиями Германии — Гереус в Ганау на Майне, во Франции — Демутис и Кеннесен в Париже, Шапюи и Ко там же, в Англии —Джонсон Маттей в Лондоне.

За несколько лет до поездки К. К. Клауса за границу французскими учеными Сен-Клер-Девиллем и Дебре был изобретен способ плавления больших количеств платины в печах, обогреваемых пламенем гремучей смеси. Для Всемирной выставки в Париже этим способом был отлит слиток платины весом 240 кг. К. К. Клаус подробно ознакомился с этой новой техникой обработки платины[185].

В ряде библиотек К. К. Клаус ознакомился с работами своих предшественников по платине, которые он не мог прочитать в России. На основании собранного материала, им был написан исторический очерк изучения платины за границей и список главнейших работ по платине. Очерк и библиография были изданы уже после смерти К. К. Клауса его учеником А. М. Бутлеровым в 1883 г. под заглавием: «Fragment einer Monographie des Platins und der Platinmetalle».

Последние дни

В начале января 1864 г. К. К. Клаус вернулся в Дерпт и приступил к систематизации и обработке привезенного богатого материала. Начатая работа была прервана поездкой в Петербург по приглашению Петербургского фармацевтического общества. К. К. Клаус присутствовал в качестве почетного гостя на годичном общем собрании Общества и выступил с докладом по вопросам улучшения аптечного дела в России. Кроме того, он выступил с предложением об учреждении стипендий для студентов.

Зимней дорогой на обратном пути в Дерпт К. К. Клаус простудился и слег в постель. 12 марта 1864 г. он скончался от воспаления легких.

Значение работ Клауса

Упоминая о К. К. Клаусе в своих «Основах химии», Д. И. Менделеев писал: «Казанский профессор Клаус, в сороковых годах исследовавший платиновые металлы, открыл в них рутений, и ему обязана наука многими важными уяснениями истории платиновых элементов и указанием замечательного сходства между рядами Pd — Rh — Ru и Pt — Ir — Os».

В этой краткой характеристике Д. И. Менделеев очертил главнейшие заслуги К. К. Клауса перед наукой.

Прежде всего следует отметить открытие нового элемента — рутения — и его подробное исследование. Одна эта заслуга

делает имя К. К. Клауса бессмертным. До него исследования металлов платиновой группы проводили отдельные ученые по разным причинам и почти без связи друг с другом. Это были отрывочные сведения. К. К. Клаус, проработав более 20 лет над платиновыми металлами и систематически изучив их, в сущности, заново создал химию этих металлов. Вот почему знакомство с его работами обязательно и теперь для каждого, изучающего платину и ее спутников. Труды К. К. Клауса переиздавались у нас и за границей в позднейшее время.

Д. И. Менделеев особенно отмечает, что К. К. Клаус подметил сходство между двумя рядами металлов платиновой группы:


Pd — Rh — Ru


Pt — Ir — Os

Это сходство послужило для Менделеева одной из путеводных нитей, приведших к открытию периодического закона. В высказывании Д. И. Менделеева о К. К. Клаусе нам нельзя не видеть преемственной связи между этими замечательными учеными нашей Земли.

Металлы платиновой группы образуют большое число сложных комплексных соединений. Исследования К. К. Клауса в значительной своей части относятся к изучению этих соединений — платиновым, родиевым, рутениевым и другим «основаниям», по его терминологии. Не приняв теории типов Лорана и Жерара, К. К. Клаус придерживался воззрений, которые ближе к нашей современной координационной теории, чем «аммонийная теория» Жерара. Представления о нейтральных молекулах воды или аммиака, которые присоединяются к металлической соли, очень сходны с нынешними представлениями о «внутрисферных заместителях» или «аддендах» в комплексных соединениях. К. К. Клаус является, таким образом, прямым предшественником А. Вернера и Л. А. Чугаева.

С работами русских химиков последующих поколений К. К. Клауса роднит также его близость к практике. Он

занимался не только теоретическими исследованиями, но также стремился принести практическую пользу. С прикладной точки зрения весьма важны работы К. К. Клауса по выделению чистых платиновых металлов из сложных смесей, каковыми были «платиновые остатки» и платиновые руды. Один из двух предложенных им методов выделения чистой платины служил в течение ряда лет основой для практики аффинажа платины. Этот сернокислотный метод Клауса применялся на аффинажных заводах в течение многих лет.

Один из способов аффинажа родия основан на выделении этого металла в форме пентамминовой соли, открытой К. К. Клаусом.

Огромное значение имеют работы К. К. Клауса по анализу платиновой руды, нерастворимых остатков и других продуктов переработки платины. Различные аналитические приемы, введенные им, не могут быть обойдены до настоящего времени.

Труды К. К. Клауса могут служить образцом глубокого экспериментального исследования и превосходного теоретического обобщения.

В июне 1928 г. состоялся V Менделеевский съезд по чистой и прикладной химии в Казани. Съезд был посвящен памяти великого русского химика А. М. Бутлерова. Одно из заседаний секции Общей химии Съезда было посвящено памяти учителя А. М. Бутлерова — К. К. Клауса. Открывая это заседание, председатель секции академик Н. С. Курнаков в своей речи охарактеризовал труды К. К. Клауса и отметил их огромное значение для науки и отечественной промышленности.

Труды К. К. Клауса по химии платиновых металлов более 100 лет сохраняют свою ценность. Они вошли в золотой фонд науки.



СПИСОК ТРУДОВ К. К. КЛАУСА

I. Ботаника

1. Reise in die Steppen des südlichen Russlands, unternommen von Dr. Fr. Gäbel in Begleitung der Herren Dr. C. Claus und A. Bergmann. Dorpat. 1837 u. 1838, 2 vol. 4°.

(Все таблицы и рисунки исполнены К. К. Клаусом).

2. Lokalfloren der Wolgagegenden von D-r C. Claus (8-й выпуск Beitrage zur Pflanzenkunde des Russischen Reichs). Изд. СПб. Академии Наук, St. Petersburg. 1851.

II. Химия

А. Платиновые металлы

3. Über den Platinrückstand. Bull. de l'Acad. de St.-Petersb*. 1844, **3**, p. 37—48; J. prakt. Chem. (Erdmann) 1844, **32**, 479—492.

4. Fortsetzung der Untersuchung des Platinrückstandes nebst vorläufiger Ankündigung eines neuen Metalles. 25 октября 1844, Bull., **3**, 353—371.

5. Химическое исследование остатков Уральской платиновой руды и металла рутения. Казань, 1845.

6. О способе добывания чистой платины из руд. Горный журнал, 1844, ч. II, стр. 255.

7. Über die neuen Metalle, welche von Professor Osann in den Platinrückständen ausgefunden worden sind. 10 октября 1845. Bull. **5**, 182—186; J. prakt. Chem., 1846, **38**, 164—169.

8. Über die chemischen Verhältnisse des Rutheniums verglichen mit denen des Iridiums. 15 мая 1846. Bull. 5, 241—262; J. prakt. Chem., 1846, **39**, 88—111.

9. Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. 28 мая 1847, Bull. **6**, 273—288; J. prakt. Chem., 1847, **42**, 348—365.

10. Über die Platinbasen. 26 мая 1854. Bull. **13**, 97—104; J. prakt. Chem., 1854, **43**, 99—108.

11. Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Festschrift zur Jubelfeier des fünfzigjährigen Bestehens der Universität Kasan. Dorpat, 1854.

---

*Далее — Bull.

12. Über die Ammoniummolekule der Metalle. Wöhler und Liebig Annalen d. Chemie. 1856, **98**, 317—333.

13. Über einige Rhodanverbindungen. L. c. 1856, **99**, 48—56.

14. Über die Reduktion des Iridiumchlorids ($IrCl_2$) in niedere Chlorstufen. L. c., 1858, **107**, 129—147.

15. Neue Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Einiges Allgemeine über die Platinmetalle und einiges besondere über das Ruthenium mit Bezugnahme der neuersten Arbeit von St. Claire Deville und Debray über diesen Gegenstand. 2 марта 1860. Neues Petersb. Bull. **2**, p. 158—188; J. prakt. Chem., 1860, **80**, 282—317.

16. Neue Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Über die ammoniakhaltigen Ruthenbasen. 18 октября 1861. Bull. **4**, 453—483; J. prakt. Chem., 1862, **85**, 129—161.

17. Allgemeines Verfahren zur Erkennung der Platinmetalle. Pharmaceutische Zeitschrift für Russland. 1862, **1**, p. 234.

18. Platinmetalle als Reagentien. Там же, 1862, **1**, p. 303.

19. Fragment einer Monographie des Platins und der Platinmetalle. St. Petersburg 1883. (Издано А. М. Бутлеровым).

B. Другие работы

20. Grundzüge der analytischen Phytochemie, Dorpat, 1837 (Magister-Abhandlung).

21. Химическое разложение Сергиевских минеральных вод. Докторская диссертация. Казань, 1838.

22. Химическое разложение вод города Казани, Казань. 1840.

23. Beiträge zur nähern Kenntniss der Schwefelcyanmetalle. 8 июня 1838. Bull. **4**, 195—205; J. prakt. Chem., 1838, **15**, 401—411.

24. Über das Verhalten des Camphers zu den Haloiden. 8 октября 1846. Bull. **9**, 229—245.

25. Über die Gegenwart des Wasserstoffs im Schwefelcyan. Bull. p. 206; J. prakt. Chem. 1842, **25**, 257—275.

26. Über eine merkwürdige Steinart des mittlern Russlands. 19 декабря 1851. Bull. **10**, 197—204; J. prakt. Chem., 1852, 56, 262—270.

27. Indigolösung als Reagens. Pharmaceutische Zeitschrift für Russland. 1862, **1**, p. 302.

28. Quantitative Bestimmung des Thein's. Там же, 1862, 357 и 565.

29. Quantitative Bestimmung des Gehalts an Chinnaalkaloiden Там же, 1862, **1**, 585.

30. Methodische Reactionstabellen. Dorpat, 1861.



МАТЕРИАЛЫ О К. К. КЛАУСЕ

1. Биографический словарь профессоров и преподавателей Казанского университета (1804—1904), ч. 1, стр. 353, Казань, 1904.

2. Биографический словарь профессоров и преподавателей Юрьевского университета за сто лет, т. 2. Юрьев, 1903.

3. Carl Schmidt. Lebensbild von Professor D-r Carl Klaus. Dorpat. 1864. Отдельный оттиск из «Dorptschen Zeitung», № 68, 21 марта, 1864.

4. Б. Н. Меншуткин. Карл Карлович Клаус. Изв. ин-та по изучению платины и др. благородных металлов, вып. 6, стр. 1—10, 1928, Изд. АН СССР.

5. Личное дело К. К. Клауса. Фонд Дерптского университета. Ф. № 402, № 3, Su.ar., 785 (1831—1864) в Центральном Государственном Историческом Архиве Эстонской ССР в г. Тарту.

6. Письма К. К. Клауса:

Проф. А. А. Бунге, 1837—1851, по вопросам ботаники. Архив Академии Наук СССР, Л., Арх. фонд 66, оп. 2, № 59.

Проф. А. М. Бутлерову, 1853—1863; там же, Арх. фонд. № 22, оп. 2, № 112.

Академику Б. С. Якоби, там же, Арх. фонд № 187, оп. 2, № 252 и оп. 1, № 1, стр. 408.

Министру финансов Е. Ф. Канкрину о выдаче платиновых остатков и денежного пособия для работы, 2 письма, Центр. Гос. Исторический архив в Ленинграде. Фонд 44, опись 2, № 764.

Штабу Корпуса горных инженеров о получении платиновых остатков для работы, 6 писем. К письму от 14 марта 1845 г. приложена копия письма Берцелиуса К. К. Клаусу от 24 января 1845 г. о признании важности работ К. К. Клауса и его открытия рутения. Центр. Гос. Исторический Архив в Ленинграде. Фонд 44, опись 2, № 764.

7. П. Д. Боборыкин. За полвека (Мои воспоминания), стр. 74, 84 и 118. 1929.

Его же. В путь дорогу, т. 3, ч. V, стр. 11 и 29, СПб., 1897.

8. А. П. Бородин и А. М. Бутлеров. Николай Николаевич Зинин. Воспоминания и биографический очерк. Ж. Р. Ф.-Х. О., 1880, **12**, стр. 215. Воспоминания А. М. Бутлерова.

9. В. В. Марковников. Воспоминания и черты из жизни и деятельности А. М. Бутлерова. Ж. Р. Ф.-Х.О, 1887, **19**, стр. 71—72.

10. Н. П. Вагнер. Воспоминания о А. М. Бутлерове. Вступительная статья к кн.: «А. М. Бутлеров». СПб., 1886, стр. 1.

11. Академики Г. И. Гесс и Ю. Ф. Фрицше. Разбор сочинения г. профессора Клауса под заглавием «Химическое исследование остатков платиновой руды и металла рутения», 15-е присуждение учрежденной П. Н. Демидовым награды 17 апреля 1846 г. СПб., 1846, стр. 85—112.

12. Академики А. Я. Купфер, Ю. Ф. Фрицше, Н. Н. Зинин и др. Представление К. К. Клауса в члены-корреспонденты Петербургской Академии Наук. Архив Академии Наук СССР, Ленинград, Арх. фонд 2, опись 17, № 6, 1861.

13. А. А. Альбицкий. Кафедра химии и химическая лаборатория Казанского Университета в их прошлом и настоящем. Ломоносовский сборник. Изд. Химического отделения О-ва любителей естествознания, антропологии и этнографии. М., 1901.

14. И. Искольдский. История открытия рутения. Успехи химии, 1939, 8, № 7, 1103. (Статья содержит множество ошибок и неточностей.— *О. З.*).

15. Академик Н. С. Курнаков. К. К. Клаус. Речь на заседании секции общей химии V Менделеевского съезда по чистой и прикладной химии имени А. М. Бутлерова в Казани 18 июня 1928 г., посвященном памяти К. К. Клауса. Известия инст. по изуч. платины и др. благородных металлов, вып. 8, стр. 259, 1931.

16. А. Е. Арбузов. Казанская школа химиков. Успехи химии, 1940, 9, стр. 1389.



ПРИМЕЧАНИЯ

[1] (стр. 7). Работа К. К. Клауса «Химическое исследование остатков Уральской платиновой руды и металла рутения» была впервые напечатана в Записках Казанского университета в 1844 г. и затем, в 1845 г., издана отдельной книжкой. Книжка посвящена знаменитому математику Н. И. Лобачевскому, бывшему тогда ректором Казанского университета. В 1927 г. работа была перепечатана в сокращенном виде (без 6-й главы) в «Известиях института по изучению платины и других благородных металлов», вып. 5, изд. АН СССР. Здесь работа воспроизводится полностью.

[2] (стр. 7). Берцелиус Иёнс Якоб (1779—1848), знаменитый шведский химик и минералог; автор нескольких работ по химии металлов платиновой группы и анализу платиновых руд. Его дуалистическая теория, согласно которой химическое взаимодействие сводилось к проявлению электрических сил между положительно и отрицательно заряженными частицами, долгое время доминировала в химии. По Берцелиусу, все неорганические соли состоят из двух противоположно заряженных окислов: кислых и основных.

Вёлер Фридрих (1800—1882), немецкий химик, с 1836 г. до конца жизни профессор Гётингенского университета.

Озанн Готфрид Вильгельм (1797—1866), физик и химик, с 1823 по 1828 г. профессор в Дерпте (теперь Тарту), а затем в Вюрцбурге. Озанн получил от русского правительства 4 фунта Уральской платиновой руды для исследования и в 1826 г. опубликовал работу, в которой заявил об открытии им трех новых элементов: плурана, полина и рутения.

[3] (стр. 7). Соболевский Петр Григорьевич (1781—1841), инженер, руководивший в 20-х годах прошлого века работами по очистке платины, производившимися в Соединенной лаборатории Горного Департамента и Горного Корпуса. Соболевскому принадлежит метод получения ковкой платины посредством прессования губчатой платины с последующим прокаливанием. Из полученной по способу Соболевского и Любарского ковкой платины с 1828 по 1841 г. чеканилась платиновая монета достоинством 3, 6 и 12 рублей.

[4] (стр. 9). Поведение.

[5] (стр. 9). Германн Ганс Рудольф (Рудольф Иосифович) (1805—1879)· работал с 1827 г. в Москве; автор ряда работ по редким металлам.

[6] (стр. 9). «Потассий» — на современном языке — калий, «содий» — натрий. К. К. Клаус пользовался как старыми, так и новыми названиями. Кроме того, часто он пишет сокращенно — кали и натр, что в настоящее время принято лишь для едких щелочей.

[7] (стр. 11). Переведя на современный язык, эти формулы нужно написать так: $2KCl + PtCl_4$ и $2KCl + IrCl_4$ или: $K_2[PtCl_6]$ и $K_2[IrCl_6]$.

В 40-х годах прошлого столетия соединительные веса многих элементов принимались иные, чем теперь.

[8] (стр. 11). $K_2[PtCl_6]$ и $K_2[IrCl_6]$.

[9] (стр. 13). $K_2[PtCl_6]$.

[10] (стр. 13). $K_2[IrCl_6]$.

[11] (стр. 16). $Na_3[RhCl_6]$.

[12] (стр. 19). Теннант Смитсон (1761—1815), английский химик. В 1803 г. открыл иридий и осмий.

Волластон Уильям Хайд (1766—1828), английский ученый, работавший в области химии, физики, минералогии, кристаллографии, ботаники и др. В 1804 г. открыл палладий, в 1805 г. — родий.

Вокелен или Роклен Луи Никола (1763—1829) — французский химик В 1799 г. опубликовал одно из первых руководств по химическому анализу.

[13] (стр. 22). $K_2[OsCl_6]$.

[14] (стр. 23). Дёберейнер Иоган Вольфганг (1780—1849), профессор химии в Иене; изучал металлы платиновой группы. Его сын В. Дёберейнер предложил метод получения чистой платины, применявшийся с 1841 по 1845 г. на СПб. монетном дворе.

[15] (стр. 26). $K_2[IrCl_6]$.

[16] (стр. 28). $(NH_4)_2[IrCl_6]$.

[17] (стр. 30 и 31). $Na_3[RhCl_6]$.

[18] (стр. 31). Свойство.

[19] (стр. 32). $Na_3[RhCl_6]$.

[20] (стр. 35). $KMnO_4$.

[21] (стр. 35). Азотной.

[22] (стр. 36). $(NH_4)_2[OsCl_6]$.

[23] (стр. 37). Молекулы.

[24] (стр. 40 и 41). Вел себя.

[25] (стр. 46). По предложению Берцелиуса, атомный вес кислорода был принят тогда за 100.

[26] (стр. 47). Свойства, поведение.

[27] (стр. 49). Ведущий себя.

[28] (стр. 50). Поведение.

[29] (стр. 50). Вело себя.

[30] (стр. 53). Из одной пробы одновременно.

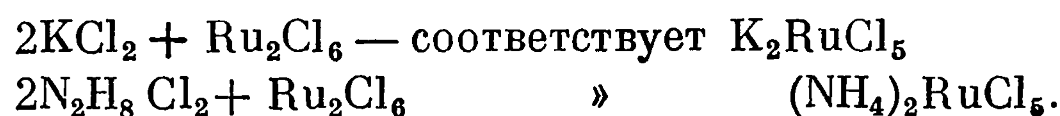
[31] (стр. 55). Переведя этот вес на современный, т. е. принимая O=16, а не 100, получим 104,2.

[32] (стр. 55). Теперь эта соль пишется K_2RuCl_5 и содержит (ат. вес Ru = 101,7): 28,5% Ru; 49,6% Cl; 21,9% K, что совпадает с анализами К. К. Клауса.

[33] (стр. 56). Это явление — рекалесценция — открыто Берцелиусом на водной окиси хрома и позднее наблюдалось и изучено на водных окислах железа, циркония и многих других. См. А. А. Байков, Ж. Р. Х. О., 1907, **39**, 660.

[34] (стр. 60). Ведет себя.

[35] (стр. 63 и далее). Двойные соли, упомянутые здесь, на современном языке напишутся так:


$2KCl_2 + Ru_2Cl_6$ — соответствует K_2RuCl_5
$2N_2H_8Cl_2 + Ru_2Cl_6$ » $(NH_4)_2RuCl_5$.

[36] (стр. 64). 1 линия = 0,254 мм.

[37] (стр. 64). 1 унц = 29,805 г.

[38] (стр. 65). Поведение.

[39] (стр. 65). Натрий.

[40] (стр. 66). Вело себя.

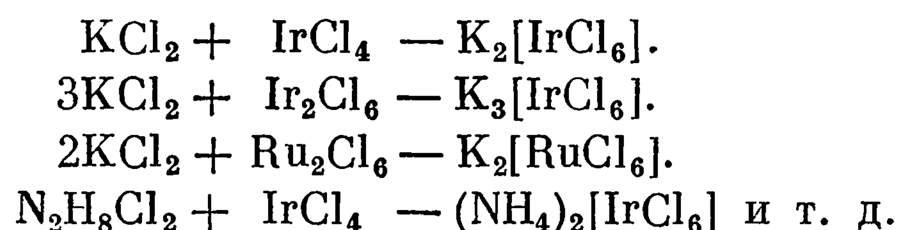
[41] (стр. 66). Ведет себя.

[42] (стр. 66). 1 золотник = 4,27 г.

[43] (стр. 88). $(NH_4)_2[RhCl_6]$.

[44] (стр. 96). Брауэль Фридрих Август, профессор ветеринарных наук в Казанском университете с 1841 по 1846 г. Его исследование действия осмиевой кислоты на животных было опубликовано в Записках Казанского университета за 1849 г.

[45] (стр. 100 и далее). Пользуясь современными атомными весами, упомянутые в тексте соли напишутся так:


$KCl_2 + IrCl_4 — K_2[IrCl_6]$.
$3KCl_2 + Ir_2Cl_6 — K_3[IrCl_6]$.
$2KCl_2 + Ru_2Cl_6 — K_2[RuCl_6]$.
$N_2H_8Cl_2 + IrCl_4 — (NH_4)_2[IrCl_6]$ и т. д.

[46] (стр. 104). Ведет себя.

[47] (стр. 104). Розе Генрих (1795—1864), известный немецкий химик, профессор Берлинского университета.

[48] (стр. 105). Ведет себя.

[49] (стр. 109). Проявляют.

[50] (стр. 110). $K_3[IrCl_6]$.

[51] (стр. 110). Относится.

[52] (стр. 111). Обычной.

[53] (стр. 111). Под названием «изомерные состояния» К. К. Клаус подразумевает различные физические состояния вещества.

[54] (стр. 114). Выявляется.

[55] (стр. 115). $K_3[IrCl_6]$ и, вероятно, $K_3[IrCl_6] \cdot 3H_2O$.

[56] (стр. 116). $Ag_3[IrCl_6]$.

[57] (стр. 118). $K_2[Ir(SO_3)_2Cl_2]$.

[58] (стр. 120). Ведут себя.

[59] (стр. 122). Вероятно, $H_3[Ir(SO_4)_3]$.

[60] (стр. 123). Соль $3AgCl_2 + Ir_2Cl_6$ теперь напишется так: $Ag_3[IrCl_6]$ и уравнение ес образования: $3AgNO_3 + K_2[IrCl_6] = Ag_3[IrCl_6] + 2KNO_3 + {}^1/_2O_2 + NO_2$.

[61] (стр. 128). Кен (Kane) Роберт (1810—1890), английский химик, автор нескольких работ по химии платины и палладия, а также большого числа других работ, относящихся к разным разделам химии.

[62] (стр. 128). Рейзе Жюль (род. в 1818 г.), французский химик. Получил соединения платины, которым в настоящее время приписывают формулы: транс — $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ и $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$.

[63] (стр. 130). В соотношении.

[64] (стр. 131). Вероятно, $[Pt(NH_3)_4Cl_2]CO_3$.

[65] (стр. 132). Кристаллическое SnS_2, применяющееся для золочения.

[66] (стр. 135). $[Pt(NH_3)_4SO_2]SO_4H_2O$.

[67] (стр. 137). Книга К. К. Клауса была издана в 1854 г. в Дерпте на немецком языке. В 1926 г. она была переиздана Chemische Fabrik в Брауншвейге литографированным изданием. Перевод книги на русский язык был сделан впервые В. В. Лебединским и напечатан в «Известиях Института по изучению платины и др. благородных металлов», 1928 г., вып. 6, с примечаниями переводчика. Здесь воспроизводится этот перевод с примечаниями переводчика (с соответствующей пометкой); остальные примечания сделаны редактором.

[68] (стр. 139). Фрицше Юлий Федорович (1808—1871), выдающийся русский химик-органик, академик.

[69] (стр. 140 и 141). К. К. Клаус в своих работах употребляет различные меры веса — граммы, унцы, драхмы, золотники. 1 унц = =29,805 г, 1 драхма = 3,725 г.

[70] (стр. 141). Таким образом автор обозначает азотную кислоту.— *Прим. перев.*

[71] (стр. 141). По данным французского химика Жоли, в этих условиях образуется нитрозохлорид $K_2[RuCl_5(NO)]$. — *Прим. перев.*

[72] (стр. 145). Современная формула: $(NH_4)_2[IrCl_6]$.— *Прим. перев.*

[73] (стр. 146). $(NH_4)_3[RhCl_6]\cdot 1^1/_2H_2O$.— *Прим. перев.*

[74] (стр. 148). $(NH_4)_3[IrCl_6]\cdot 1^1/_2H_2O$.— *Прим. перев.*

[75] (стр. 150). В случае большого содержания палладия в растворе образуется черно-коричневый осадок иодистого палладия PdJ_2, растворимый в избытке реактива. — *Прим. перев.*

[76] (стр. 156). $Na_3[RhCl_6]\cdot 12H_2O$.— *Прим. перев.*

[77] (стр. 156). $(NH_4)_3[RhCl_6]\cdot 1^1/_2H_2O$.— *Прим. перев.*

[78] (стр. 157). $K_3[RhCl_6]\cdot H_2O$.— *Прим. перев.*

[79] (стр. 158). $[Rh5NH_3Cl]Cl_2$-- хлоропентамминхлорид родия.—*Прим. перев.*

[80] (стр. 159). Согласно современному химическому языку, эти соединения должны иметь формулы:

$Ag_3[RhCl_6]$;
$Hg_3[RhCl_6]$;
$Pb_3[RhCl_6]_2$.— *Прим. перев.*

[81] (стр. 160). В этих условиях, повидимому, образуется сульфогидрат такого состава: $Rh_2S_3\cdot 3H_2S$.— *Прим. перев.*

[82] (стр. 161). $Na_3[IrCl_6]\cdot 12H_2O$.— *Прим. перев.*

[83] (стр. 163). $[Ir5NH_3Cl]Cl_2$ и $[Ir5NH_3OH](OH)_2$.— *Прим. перев.*

[84] (стр. 163). $IrCl_3\cdot 3AgCl$.— *Прим. перев.*

[85] (стр. 163). Принимая во внимание, что валентность ртути равна единице, нужно формулу этого соединения написать так: $IrCl_3\cdot 3HgCl$.— *Прим. перев.*

[86] (стр. 163). Если принять во внимание валентность иридия и свинца, то эту формулу следует переписать так: $2IrCl_3\cdot 3PbCl_2$.— *Прим. перев.*

[87] (стр. 165). В этих условиях выпадает, повидимому, осадок гидрата двуокиси осмия $Os(OH)_4$.— *Прим. перев.*

[88] (стр. 166). По позднейшим данным (1863), К. К. Клаус предполагает, что здесь образуется гидрат такого состава: $OsO_2\cdot 5H_2O$, в чистом состоянии, впрочем, не выделенный.— *Прим. перев.*

[89] (стр. 166). Вероятно, $Os(OH)_4$.— *Прим. перев.*

[90] (стр. 169). K_2RuCl_5.— *Прим. перев.*

[91] (стр. 170). RuJ_3.— *Прим. перев.*

[92] (стр. 174). Лоран и Жерар — известные французские химики. Лоран Огюст (1807—1853), профессор химии в Бордо; Жерар Шарль (1816—1856) — профессор химии в Монпелье, выступившие с новой «унитарной» теорией химических соединений в противовес дуалистической теории Берцелиуса (см. примечание 2). Согласно их учению о типах химических соединений, соединения платины с аммиаком следовало рассматривать как аммоний, у которого атомы водорода (один или не

сколько) замещены платиной. К. К. Клаус выступил с резкой критикой применения теории типов к «платиновым основаниям».

[93] (стр. 174). $[Pt4NH_3(OH)_2](OH)_2$.— *Прим. перев.*

[94] (стр. 174). $[Pt4NH_3Cl_2]Cl_2$.— *Прим. перев.*

[95] (стр. 174). $[Pt4NH_3(OH)_2](OH)_2$.— *Прим. перев.*

[96] (стр. 174). Гро Джем (род. в 1817), эльзасец. В 1838 г. опубликовал работу о платиновых соединениях. Одно из первых им полученных соединений — транс $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ — носит название соли Гро. В 1937 г. И. И. Черняевым получен цис-изомер.

[97] (стр. 174). Если применять современный способ написания химических формул, то последние два соединения должны обладать одинаковой формулой: $[Pt4NH_3Cl_2]Cl_2$.— *Прим. перев.*

[98] (стр. 179). $K_2[Pt(CNS)_6]$.— *Прим. перев.*

[99] (стр. 182). K_2RuCl_5 и $K_2[IrCl_6]$.— *Прим. перев.*

[100] (стр. 183). K_2RuCl_5 и $PtCl_4$.— *Прим. перев.*

[101] (стр. 184). K_2RuCl_5 и $(NH_4)_3[RhCl_6]$.— *Прим. перев.*

[102] (стр. 185). K_2RuCl_5 и $PdCl_2$.— *Прим. перев.*

[103] (стр. 186). K_2RuCl_5 и K_2OsCl_6.— *Прим. перев.*

[104] (стр. 187). $PdCl_2$ и $PtCl_4$.— *Прим. перев.*

[105] (стр. 188). $PdCl_2$ и K_2IrCl_6.— *Прим. перев.*

[106] (стр. 189). $PdCl_2$ и $(NH_4)_3[RhCl_6]$.— *Прим. перев.*

[107] (стр. 189). $PdCl_2$ и K_2OsCl_6.— *Прим. перев.*

[108] (стр. 190). $K_2[IrCl_6]$ и $PtCl_4$.— *Прим. перев.*

[109] (стр. 190). $K_2[PtCl_6]$.— *Прим. перев.*

[110] (стр. 190). $K_2[IrCl_6]$ и $(NH_4)_3[RhCl_6]$.— *Прим. перев.*

[111] (стр. 191). $K_2[IrCl_6]$ и $K_2[OsCl_6]$.— *Прим. перев.*

[112] (стр. 192). $K_2[OsCl_6]$ и $PtCl_4$.— *Прим. перев.*

[113] (стр. 192). $K_2[PtCl_6]$.— *Прим. перев.*

[114] (стр. 192). $K_2[OsCl_6]$ и $(NH_4)_3[RhCl_6]$.— *Прим. перев.*

[115] (стр. 193). $PtCl_4$ и $(NH_4)_3[RhCl_6]$.— *Прим. перев.*

[116] (стр. 206). Пользуясь современным обозначением треххлористого родия $RhCl_3$ (M=209,3) и применяя современные атомные веса, получаем при вычислении следующее содержание: Rh —49,16%, Cl —50,84%.— *Прим. перев.*

[117] (стр. 207). $2RhCl + RhCl_3$.— *Прим. перев.*

[118] (стр. 213). $RhCl_3 \cdot 3NaCl$.— *Прим. перев.*

[119] (стр. 213). $RhCl_3 \cdot 2KCl$.— *Прим. перев.*

[120] (стр. 213). $RhCl_3 \cdot 2NH_4Cl$.— *Прим. перев.*

[121] (стр. 213). Первый ряд: $RhCl_3 \cdot 3NaCl \cdot 12H_2O$ или $Na_3[RhCl_6] \cdot 12H_2O$;
$RhCl_3 \cdot 3KCl \cdot 1^1/_2H_2O$ или $K_3[RhCl_6] \cdot 1^1/_2H_2O$;
$RhCl_3 \cdot 3NH_4Cl \cdot 1^1/_2H_2O$ или $(NH_4)_3[RhCl_6] \cdot 1^1/_2H_2O$.

Второй ряд: $RhCl_3 \cdot 2NaCl$ или $Na_2 \cdot RhCl_5$; $RhCl_3 \cdot 2KCl$ или K_2RhCl_5; $RhCl_3 \cdot 2NH_4Cl \cdot 1^1/_2H_2O$ или $(NH_4)_2RhCl_5 \cdot 1^1/_2H_2O$.— *Прим. перев.*

122 (стр. 214). 10 молекул H_2O.— *Прим. перев.*

123 (стр. 214). 12 молекул H_2O.— *Прим. перев.*

124 (стр. 214). Шесть молекул H_2O.— *Прим. перев.*

125 (стр. 215). $RhCl_3 \cdot 3NH_4Cl \cdot 1^1/_2H_2O$ или $(NH_4)_3[RhCl_6] \cdot 1^1/_2H_2O$.— *Прим. перев.*

126 (стр. 216). $RhCl_3 \cdot 3KCl \cdot 1^1/_2$ H_2O или $K_3[RhCl_6] \cdot 1^1/_2H_2O$. — *Прим. перев.*

127 (стр. 217). $RhCl_3 \cdot 2NH_4Cl \cdot 1^1/_2H_2O$ или $(NH_4)_2RhCl_5 \cdot 1^1/_2$ H_2O.— *Прим. перев.*

128 (стр. 218). Пользуясь современным способом написания формул, эти соединения мы должны представить себе в следующем виде:

Первый ряд: $RhCl_3 \cdot 3AgCl$;	Второй ряд: $RhCl_3 \cdot 2AgCl$;
$RhCl_3 \cdot 3HgCl$;	$RhCl_3 \cdot 2HgCl$;
$2RhCl_3 \cdot 3PbCl_2$.	$RhCl_3 \cdot PbCl_2$.

Прим. перев.

129 (стр. 218). $IrCl_3 \cdot 3KCl \cdot 3H_2O$ и $IrCl_3 \cdot 3AgCl$.— *Прим. перев.*

130 (стр. 219). $RhCl_3 \cdot 3NaCl \cdot 12H_2O$.—*Прим. перев.*

131 (стр. 219). 10 молекул.— *Прим. перев.*

132 (стр. 220). $IrCl_3 \cdot 3NH_4Cl \cdot 1^1/_2H_2O$.—*Прим. перев.*

133 (стр. 221). $IrCl_3 \cdot 3KCl \cdot 3H_2O$.— *Прим. перев.*

134 (стр. 221).

$IrCl_3 \cdot 3NaCl \cdot 12H_2O$.	$IrCl_3 \cdot 3AgCl$.
$IrCl_3 \cdot 3KCl \cdot 3H_2O$.	$IrCl_3 \cdot 3HgCl$.
$IrCl_3 \cdot 3NH_4Cl \cdot 1^1/_2H_2O$.	$2IrCl_3 \cdot 3PbCl_2$.

— *Прим. перев.*

135 (стр. 222). Раевский Константин — русский химик, горный инженер. В 40-х годах прошлого столетия опубликовал несколько работ по химии платиновых металлов. Он изучал действие азотной кислоты на зеленую соль Магнуса, $[Pt(NH_3)_4]$ $[PtCl_4]$, получил комплексные соединения хлорной платины с никотином и анилином.

136 (стр. 222). Скобликов Михаил Васильевич (1825—1861),— профессор Петербургского университета, исследовал соединения иридия (см. стр. 228).

137 (стр. 223). $[Pt4NH_3]$ $[PtCl_4]$.— *Прим. перев.*

138 (стр. 224). $[Pt2NH_3(OH)_2]$.— *Прим. перев.*

139 (стр. 226). $[Pt4NH_3]$ Cl_2.—*Прим. перев.*

140 (стр.227—228). Указанные соединения могли бы быть в настоящее время формулированы следующим образом:

Второе основание Рейзе	$[Pt2NH_3(OH)_2]$
Соли его	$[Pt2NH_3X_2]$
Первое основание Рейзе	$[Pt4NH_3](OH)_2$

Соли его . . . . $[Pt4NH_3]X_2$
Основание Жерара . . . . $[Pt2NH_3(OH)_4]$
Соли его: а) основные . . . . $[Pt2NH_3(OH)_2X_2]$
б) средние . . . . $[Pt2NH_3X_4]$
Основание, соответствующее солям Гро . . . $[Pt4NH_3(OH)_2](OH)_2$
Соли Гро . . . . $[Pt4NH_3X_2]X_2$
Смешанные соли типа Гро . . . . $[Pt4NH_3X_2]Y_2$

Соли Скобликова:
Основание (а) . . . . $[Ir2NH_3(OH)_2]$
Соли его . . . . $[Ir2NH_3X_2]$
Основание (б) . . . . $[Ir4NH_3(OH)_2]$
Соли его . . . . $[Ir4NH_3X_2]$
Двойные соли . . . . $[Ir4NH_3X_2]Y_2$

Соли Г. Мюллера:
Основание (а) . . . . $[Pd2NH_3(OH)_2]$
Соли его . . . . $[Pd2NH_3X_2]$
Основание (б) . . . . $[Pd4NH_3](OH)_2$
Соли его . . . . $[Pd4NH_3]X_2$.

Прим. перев.

141 (стр. 228). Магнус Генрих Густав (1802—1870), известный немецкий химик и физик. В 1828 г. открыл названную его именем платиновую соль: $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$. Работал в различных областях химии и физики.

142 (стр. 229). $[Pt4NH_3]Cl_2$. — *Прим. перев.*

143 (стр. 229). $[Pt4NH_3Cl_2]Cl_2$. — *Прим. перев.*

144 (стр. 229). $[Pt4NH_3](OH)_2 = [Pt2NH_3(OH)_2] + 2NH_3 + H_2O$. — *Прим. перев.*

145 (стр. 230). $[Co5NH_3(NO_3)](NO_3)_2$ и $[Co5NH_3SO_4]_2SO_4$. — *Прим. перев.*

146 (стр. 230). $[Co6NH_3]Cl_3$; $[Co6NH_3]_2(SO_4)_3$; $[Co6NH_3](NO_3)_3$. — *Прим. перев.*

147 (стр. 231). Родиевое основание . . . . . $[Rh5NH_3(OH)](OH)_2$
Хлористое соединение . . . . $[Rh5NH_3Cl]Cl_2$
Углекислая соль . . . . $[Rh5NH_3CO_3]_2CO_3$.
Сернокислая соль . . . . . . $[Rh5NH_3SO_4]_2SO_4$
Азотнокислая соль . . . . . . $[Rh5NH_3NO_3](NO_3)_2$
Иридиевое основание . . . . . $[Ir5NH_3(OH)](OH)_2$
Хлористая соль . . . . $[Ir5NH_3Cl]Cl_2$
Углекислая соль . . . . $[Ir5NH_3 \cdot CO_3]_2CO_3$
Сернокислая соль . . . . . . $[Ir5NH_3 \cdot SO_4]_2SO_4$
Азотнокислая соль . . . . . . $[Ir5NH_3 \cdot NO_3](NO_3)_2$.

Прим. перев.

[148] (стр. 232). $[Rh5NH_3OH](OH)_2$. — *Прим. перев.*

[149] (стр. 235). $[Rh5NH_3CO_3]_2CO_3$ — *Прим. перев.*

[150] (стр. 236). $[Rh5NH_3NO_3](NO_3)_2$ — *Прим. перев.*

[151] (стр. 236). $[Rh5NH_3SO_4]_2SO_4 \cdot 1^1/_2H_2O$. — *Прим. перев.*

[152] (стр. 237). $[Ir5NH_3(OH)](OH)_2$. — *Прим. перев.*

[153] (стр. 237). $(NH_4)_3[IrCl_6] \cdot 1^1/_2H_2O$. — *Прим. перев.*

[154] (стр. 239). $[Ir5NH_3CO_3]_2CO_3 \cdot 1^1/_2H_2O$. — *Прим. перев.*

[155] (стр. 239). $[Ir5NH_3 \cdot NO_3](NO_3)_2$.— *Прим. перев.*

[156] (стр. 240). $[Ir5NH_3SO_4]_2SO_4$.— *Прим. перев.*

[157] (стр. 240). $[Ir5NH_3Cl]Cl_2$.— *Прим. перев.*

[158] (стр. 241). Цианоплатинит калия имеет формулу: $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$. Цианопалладит калия имеет формулу: $K_2[Pd(CN)_4] \cdot 3H_2O$.— *Прим. перев.*

[159] (стр. 241). Цианоиридит калия имеет формулу: $K_3[Ir(CN)_6]$.
Цианородиат » » » $K_3[Rh(CN)_6]$.
Прим. перев.

[160] (стр. 242). Состав этих соединений может быть выражен общей формулой: $K_4[Me(CN)_6] + 3H_2O$.— *Прим. перев.*

[161] (стр. 242). $K_3[Ir(CN)_6]$.— *Прим. перев.*

[162] (стр. 245). $K_3[Rh(CN)_3]$.— *Прим. перев.*

[163] (стр. 245). $K_4[Ru(CN)_6] \cdot 3H_2O$.— *Прим. перев.*

[164] (стр. 246). Рутенио-цианистоводородная кислота $H_4Ru(CN)_6$.— *Прим. перев.*

[165] (стр. 247). $H_4Ru(CN)_6$.— *Прим. перев.*

[166] (стр. 247). $K_4Os(CN)_6$.— *Прим. перев.*

[167] (стр. 248). $H_4Os(CN)_6$(?).— *Прим. перев.*

[168] (стр. 249). $P_{мет}Cl_4 \cdot 2$ *Мет* Cl.— *Прим. перев.*

[169] (стр. 249). $RuCl_4 \cdot 2KCl$.— *Прим. перев.*

[170] (стр. 249 и 251). В целях большей ясности я позволил себе привести в этой таблице все формулы окислов, хлоридов, двойных хлористых солей и т. д. не в таком виде, как они даны у К. К. Клауса, а изобразив их, пользуясь современным химическим языком. — *Прим. перев.*

[171] (стр. 259). Помещенные здесь даты взяты из архивных документов, хранящихся в Центральном Государственном Историческом архиве Эстонской ССР. В краткой биографии К. К. Клауса, напечатанной К. Шмидтом в «Dorptschen Zeitung» 21 марта 1864 г., № 68, имеются неточности в датах пребывания К. К. Клауса в Саратове и в Казани. Эти неточности повторены Б. Н. Меншуткиным в биографии К. К. Клауса, напечатанной в Известиях Института по изучению платины и др. благородных металлов, 1928, вып. 6, стр. 1—10.

[172] (стр. 259). К. К. Клаус был женат на Эрнестине Карловне,

урожд. Бате; у них были две дочери: Эрнестина (род. в 1822 г.) и Виктория (род. в 1826 г.), вышедшие замуж во время пребывания Клауса в Казани, и сын Фридрих (род. в 1832 г.); переехавший с отцом в Тарту в 1852 г.

[173] (стр. 260). О разнообразии интересов и занятий К. К. Клауса говорит следующая краткая запись: «В 1827 г. Казанский университет приобрел для своего нумизматического кабинета у казанского аптекаря Клауса (впоследствии известного профессора) его обширную коллекцию монет за 9 тысяч рублей» (Н. П. Загоскин. История Казанского Университета, т. 4, стр. 190, Казань, 1904).

[174] (стр. 260). Купфер Адольф Яковлевич (1799—1865) был с 1823 по 1828 г. профессором физики и химии в Казанском университете. С 1828 г.— академик Петербургской Академии Наук. Главнейшие труды Купфера относятся к исследованию земного магнетизма, он работал также по минералогии, кристаллографии, метеорологии и другим дисциплинам. В 1828 г. совершил путешествие по Уралу в сопровождении К. К. Клауса.

[175] (стр. 260). Аносов Павел Петрович (1779—1851) — великий русский металлург, автор работ по получению высококачественной литой стали и специальных сталей — «булатов», воспроизводящих старинные индийские и дамасские булатные стали. П. П. Аносов впервые применил микроскоп для исследования микроструктуры сплавов. Он изучал геологию месторождений железных руд, огнеупоров и других руд на Урале, а также изобрел золотопромывательную машину, которая применялась в Екатеринбургском горном округе.

Многие из установленных П. П. Аносовым научных положений до настоящего времени составляют основу теории и технологии качественной металлургии.

Бóльшую часть своих работ П. П. Аносов провел на Златоустовских заводах, где работал с 1817 по 1847 г. в различных должностях — от рядового инженера до начальника заводов.

[176] (стр. 263). Дунаев Иван Иванович (1788—1843), профессор химии и технологии в Казанском университете. Окончил С. Петербургский педагогический институт в 1811 г. и направлен в Казань, где преподавал по 1837 г. сначала химию, а потом технологию. Научной работой совершенно не занимался.

[177] (стр. 263). Зинин Николай Николаевич (1812—1880), выдающийся русский химик, широко известный открытием способа получения анилина восстановлением нитробензола и рядом других работ по органической химии. Н. Н. Зинин с 1835 по 1847 г. работал в Казанском университете, с 1847 г.— профессор Петербургской Медико-хирургической академии, в 1858 г. избран академиком Петербургской Академии Наук. Н. Н. Зинин с 1868 г. в течение 10 лет был президентом Русского физико-химического

общества. Н. Н. Зинин и К. К. Клаус являются основоположниками казанской школы химии, к которой принадлежат А. М. Бутлеров, А. М. Зайцев, В. В. Марковников, Ф. М. Флавицкий, М. Я. Киттары и многие другие.

[178] (стр. 264). Лобачевский Николай Иванович (1793—1856), великий русский математик, автор классического труда по неэвклидовой геометрии. Н. И. Лобачевский окончил Казанский университет в 1814 г. В этом же году назначен адъюнктом и начал преподавание в Казанском университете. В 1827 г. Н. И. Лобачевский был избран Ректором Казанского университета и оставался в этой должности 19 лет. Н. И. Лобачевский организовал издание научного органа — «Записок Казанского Университета», при его участии был построен ряд университетских зданий, была расширена библиотека и организованы учебно-вспомогательные учреждения. Постройка химической лаборатории, в которой работали К. К. Клаус, Н. Н. Зинин, а позднее А. М. Бутлеров и другие, была осуществлена при ближайшем участии Н. И. Лобачевского. Свою книгу об исследовании платиновых остатков уральской платиновой руды и металла рутения К. К. Клаус посвятил Н. И. Лобачевскому.

[179] (стр. 266). Любарский Василий Васильевич (1795—1852), горный инженер-металлург, деятель платинового дела. Будучи с 1824 по 1827 г. профессором Горного Корпуса (ныне института) в Петербурге и управляющим Соединенной лабораторией Департамента горных и соляных дел и Горного Корпуса, установил химическим анализом наличие платины на Урале и ее состав; совместно с П. Г. Соболевским разработал метод очистки уральской шлиховой платины и получения из нее ковкого металла. После 1827 г. работал на Урале начальником Гороблагодатских заводов, позднее — берг-инспектором Уральских горных заводов.

[180] (стр. 274). Бутлеров Александр Михайлович (1828—1886), великий русский химик, автор теории строения органических веществ и глава школы русских химиков, ученик Н. Н. Зинина и К. К. Клауса. В 1849 г. А. М. Бутлеров окончил Казанский университет и по представлению К. К. Клауса был оставлен для подготовки к профессорскому званию. С 1852 по 1868 г. А. М. Бутлеров занимал кафедру химии в Казанском университете, с 1868 г.— в Петербургском университете. В 1870 г. избран адъюнктом, в 1871 г.— экстраординарным, а в 1874 г. — ординарным академиком Академии Наук.

К. К. Клаус и А. М. Бутлеров до самой смерти К. К. Клауса вели переписку, а после его смерти А. М. Бутлеров издал незаконченную работу К. К. Клауса по истории платины.

[181] (стр. 275). А. П. Бородин и А. М. Бутлеров. «Николай Николаевич Зинин. Воспоминания и биографический очерк». Ж. Р. Ф.-Х. О., 1880, **12**, стр. 215.

В цитированных воспоминаниях имеется несоответствие в описании наружности К. К. Клауса с его портретами: по воспоминаниям К. К. Клаус был лыс, а на портретах он изображен с волосами. В воспоминаниях писателя П. Д. Боборыкина мы находим этому объяснение: «К. К. Клаус носил паричок».

[182] (стр. 275). Вагнер Николай Петрович (1829—1907) — русский зоолог и писатель-беллетрист, профессор зоологии сначала в Казанском, а потом в Петербургском университете.

Сведения о К. К. Клаусе Вагнер получал от А. М. Бутлерова и других учеников К. К. Клауса по Казанскому университету.

[183] (стр. 275). Фармацевтический институт был организован проф. Золлером, предшественником К. К. Клауса, на оборудование было ассигновано 4000 руб. и на ежегодные расходы 1300 руб. Институт помещался в «частном доме Келера и состоял из аудитории, двух рабочих комнат, помещения для служителя и пр. Сделанные затем как Золлером, так и его приемниками К. Шмидтом и К. Клаусом попытки к расширению и более целесообразному устройству успеха не имели. Улучшение положения Фармацевтического института произошло в 1870 г. при преемнике К. К. Клауса И. Дрогендорфе: институт был переведен в университетское здание и получил достаточное помещение» (Биографический словарь профессоров и преподавателей Юрьевского университета за 100 лет, т. 2, Юрьев, 1903, Биография проф. Золлера).

[184] (стр. 279). К. К. Клаус был представлен в члены-корреспонденты Академии Наук 30 октября 1861 г. академиками Купфером, Ленцем, Якоби, Гельмерсепом, Зининым, Кокшаровым и Фрицше (Архив Академии Наук СССР, Ленинград, Арх. фонд 2, опись 17, № 6).

[185] (стр. 280). В биографической заметке о К. К. Клаусе, написанной проф. Левицким, в «Биографическом словаре профессоров и преподавателей Юрьевского университета» указано, что отчет К. К. Клауса о заграничной командировке по распоряжению Министерства должен был быть напечатан в журнале Министерства просвещения. Однако он не был напечатан, повидимому из-за смерти К. К. Клауса.



ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Альбицкий А. А. 287.
Аносов П. П. 260, 297.
Арбузов А. Е. 255, 287.

Байков А. А. 290.
Бахман Е. Я. 265.
Бергман А. 263, 284.
Берцелиус И. Я. 5, 23, 27, 42, 49, 50, 55, 60, 85, 86, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 110, 117, 120, 137, 152, 178, 179, 196, 197, 205, 207, 208, 210, 211, 212, 213, 214, 217, 266, 267, 268, 270, 271, 275, 277, 286, 288, 289, 292.
Боборыкин П. Д. 286, 299.
Бородин А. П. 286, 298.
Брауэль Ф. А. 96, 290.
Бунге А. А. 286.
Бутлеров А. М. 255, 274, 275, 281, 283, 285, 286, 287, 298, 299.

Вагнер Н. П. 275, 286, 299.
Вёлер Ф. 5, 19, 139, 266, 269, 288.
Вернер А. 282.
Вилль 130, 132, 133, 135, 233.
Вокелен Л. 19, 289.
Волластон У. 19, 266, 289.
Вюрц 223.

Грагам 243, 265.
Гёбель Фр. 263, 266, 284.
Гельмерсен 299.
Гереус 280.
Герман Р. И. 9, 266, 289.
Гесс Г. И. 265, 271, 286.
Гмелин 229.
Гофман 223.
Грахе Ф. К. 266.
Грегори 243.
Гро Д.—174, 222, 228, 229, 293, 295.
Гросс К. К. 265.

Дёберейнер И. 23, 24, 25, 245, 289
Дебре 280, 285.
Девилль Сен — Клер 280, 285.
Демутисс 280.
Дрогендорф И. 299.
Дунаев И. И. 263, 297.

Жерар Ш. 174, 222, 225, 227, 228, 277, 282, 292, 295.
Жоли 291.

Загоскин Н. П. 297.
Зайцев А. М. 255, 298.
Зинин Н Н. 255, 263, 264, 265, 273, 275, 279, 286, 297, 298, 299.
Золлер 299.

Искольдский И. 287.

Кабалеров 264.
Канкрин Е. Ф. 267.
Кармродт 218, 219, 244.
Кен Р. 128, 129, 174, 291.
Кеннесен 280.
Киттары М. Я. 255, 265, 298.
Кокшаров Н. И. 299.
Курнаков Н. С. 283, 287.
Купфер А. Я. 260, 261, 286, 297, 299.

Лебединский В. В. 257, 291.
Ленц Е 299.
Либих Ю. 275.
Лобачевский Н. И. 264, 268, 288, 298.
Лоран О. 174, 222, 225, 277, 282, 292.
Любарский В. В. 266, 288, 298.
Лянгель 266.

Магнус Г. 223, 224, 226, 229, 277, 280, 294, 295.
Марковников В. В. 255, 286, 298.
Маттей Д. 280.
Менделеев Д. И. 272, 281, 282.
Меншуткин Б. Н. 259, 286; 296.
Миллон 230.
Митчерлих Э. 265.
Мюллер Г. 222, 224, 227, 228, 295.

Озанн Г. В. 5, 42, 81, 266, 267, 271, 272, 284, 288.

Пейроне 222.
Поггендорф 280.

Раевский К. 222, 228, 294.
Раммельсберг 244.
Рейзе Ж. 128, 222, 224, 225, 226, 229, 291, 294.
Рогойский 225.
Розе Густав 280.
Розе Генрих 104, 156, 165, 166, 167, 168, 280. 290.

Скобликов М. В. 222, 228, 294, 295.
Снядецкий А. А. 266.
Соболевский П. Г. 6, 20, 266, 267, 288, 298.

Теннант С. 19, 151, 266, 289.

Урлауб 218, 219, 244.

Фаррентрап 130, 132, 133, 135, 233.
Фишер 128, 174.
Флавицкий Ф. М. 255, 298.
Фрезениус 235.
Фреми 37, 147, 229, 230.
Фрипше Ю. Ф. 139, 271, 287, 291, 299.

Чевкин 6, 33.
Черняев И. И. 293.
Чугаев Л. А. 255, 256, 282.

Шапюи 280.
Шмидт Карл 286, 296, 299.

Эверсман Э. А. 260.

Якоби Б. С. 286, 299.
Якоби Эмиль 279.

СОДЕРЖАНИЕ

Химическое исследование остатков Уральской платиновой руды и металла рутения 7
Материалы к химии платиновых металлов. (Перевод *В. В. Лебединского*) 137

ПРИЛОЖЕНИЯ

От редактора 255
Жизнь и деятельность Карла Карловича Клауса— *О. Е. Звягинцев* 258
Список трудов К. К. Клауса 284
Материалы о К. К. Клаусе 286
Примечания 288
Именной указатель 301

*Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Академии Наук СССР*

•

Редактор издательства *В. И. Белова*
Технический редактор *Н. А. Невраева*
Корректор *Е. А. Васильева*

•

РИСО АН СССР № 5345. Т-01757. Издат. № 297.
Тип. заказ № 1887. Подп. к печ. 26/II 1954 г.
Формат бум. $70 \times 92^1/_{16}$. Бум. л. 9,5
Печ. л. 22,23 + 6 вкл. Уч.-издат. 15,3 + 0,4 вкл.
Тираж 3500.

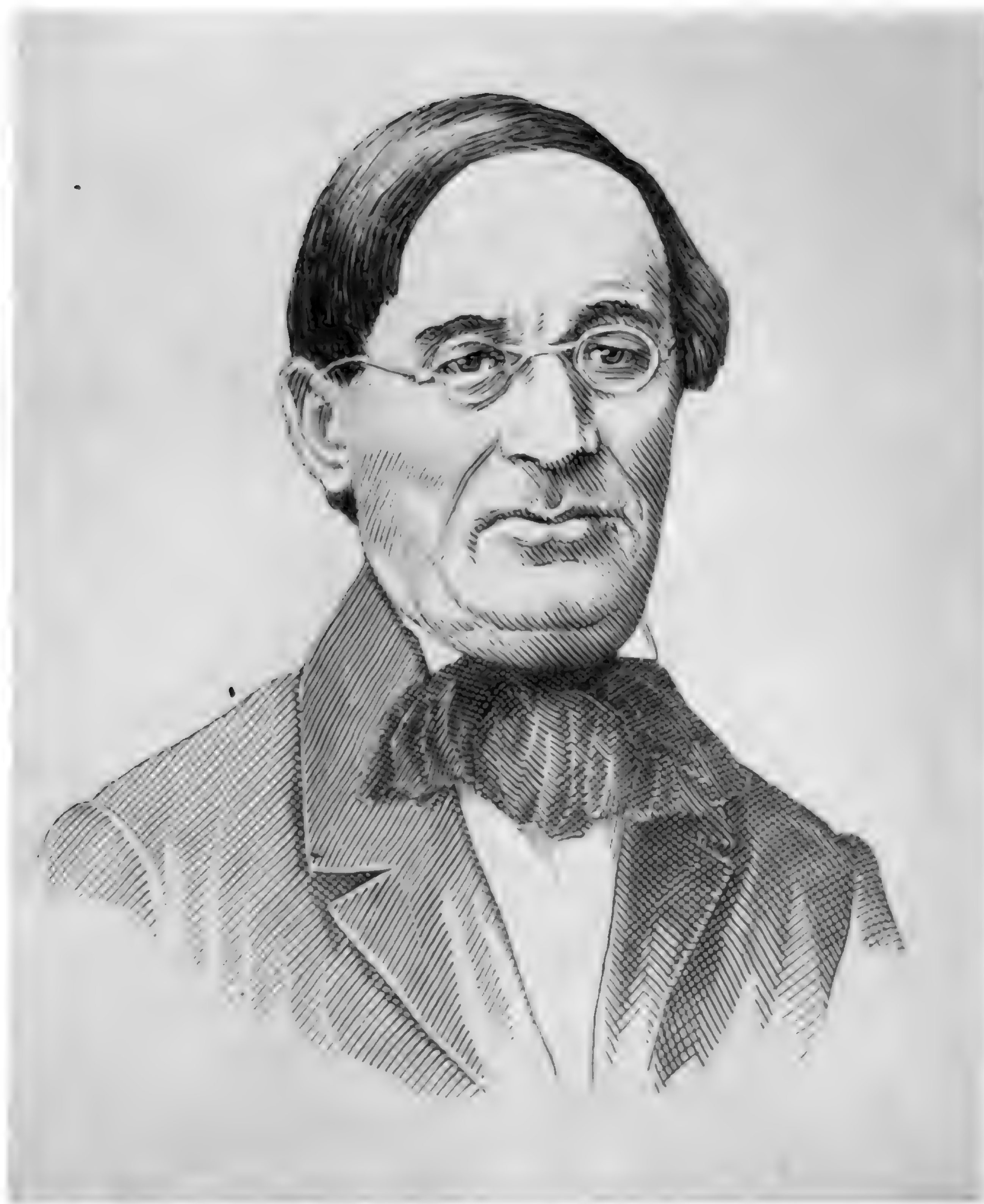
Цена по прейскуранту 1952 г. 13 руб. 30 коп.

2-я тип. Издательства Академии Наук СССР
Москва, Шубинский пер., д. 10

ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
106	6 сн.	кипяченой	кипящей
218	11 св.	треххлористый иридий	треххлористый радий

К. К. Клаус



КАРЛ КАРЛОВИЧ
КЛАУС
(1796—1864)
(рисунок с фотографии 1863 г.)



Золотой прииск близ Миасса на Урале

Рисунок К. К. Клауса из альбома А. Я. Купфера



НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ
ЗИНИН
(1812-1880)



Вид г. Казани со стороны озера Кабан. Справа на горе белое здание Университета

Рисунок К. К. Клауса из альбома А. Я. Купфера



НИКОЛАЙ ИВАНОВИЧ
ЛОБАЧЕ́ВСКИЙ
(1793—1856)



Златоустовские заводы на Урале

Рисунок К. К. Клауса из альбома А. Я. Купфера



Гора Таганай на Южном Урале

Рисунок К. К. Клауса из альбома А. Я. Купфера

К.К.КЛАУС

ТРУДЫ
ПО
ХИМИИ
ПЛАТИНО-
ВЫХ
МЕТАЛ-
ЛОВ

